

На правах рукописи

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ

Факультет
машиностроения и транспорта
(наименование)

Кафедра
Сварочное, литейное производство
и материаловедение
(наименование)

Направление подготовки

22.04.01 «Материаловедение и
технологии материалов»
(код и наименование)

Профиль

«Материаловедение и технологии новых
материалов»
(наименование)

МАГИСТЕРСКАЯ ДИСЕРТАЦИЯ

на тему:

«Исследование структуры и свойств композиционных материалов,
полученных комбинированной технологией газодинамического
напыления и микродугового оксидирования»

Студент

Егоршин 14.06.18
(подпись, дата)

Егоршин Павел Евгеньевич
(фио полностью)

Научный руководитель
к.т.н., доцент

Чугунов 14.06.18
(подпись, дата)

Чугунов С.Н.
(фамилия, инициалы)

Рецензент

к.т.н, инженер-технолог
АО ФНПЦ «ПО «Старт» им.
М.В. Проценко»

Чижова 14.06.18
(подпись, дата)

Чижова Е.В.
(фамилия, инициалы)

Нормоконтролёр

к.т.н., доцент

Хорин 19.06.18
(подпись, дата)

Хорин А.В.
(фамилия, инициалы)

Работа допущена к защите (протокол заседания кафедры от 04.06.18 № 11)

Заведующий кафедрой

Логинов 14.06.18
(подпись, дата)

Логинов О.Н.
(фамилия, инициалы)

Работа защищена с отметкой отлично (протокол заседания ГЭК от 20.06.2018 № 3)

Секретарь ГЭК

к.т.н., доцент

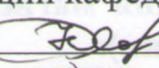
Гуськов 20.06.2018
(подпись, дата)

Гуськов М.С.
(фамилия, инициалы)

Пенза 2018

**ФГБОУ ВО «ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛО-
ВЕДЕНИЕ»**

«Утверждаю»

Заведующий кафедрой СЛПиМ
К.Т.Н., доцент  О.Н. Логинов
подпись

« 01 » 09 2017 г.

ЗАДАНИЕ

на магистерскую диссертацию

Студента гр. 16МТм1 Факультета машиностроения и транспорта Политехнического института ПГУ, очной формы обучения по направлению подготовки 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов»

Егоршину Павлу Евгеньевичу.

Научный руководитель магистерской диссертации: к.т.н., доцент
Чугунов С.Н.

Время выполнения магистерской диссертации: с 01.09.2017 г по 18.06.2018 г

Место преддипломной практики: центральная заводская лаборатория
АО ФНПЦ «ПО «Старт» им. М.В. Проценко»

Тема работы: «Исследование структуры и свойств композиционных материалов, полученных комбинированной технологией газодинамического напыления и микродугового оксидирования».

Тема утверждена приказом ректора ПГУ № 920 а/О 14 сентября 2016 г.

Техническое задание на работу (назначение устройства, условия применения, внешние воздействия, специальные требования и т.п.): *провести исследование микроструктуры и свойств покрытий, полученных комбинированной технологией газодинамического напыления и микродугового оксидирования.*

Объем и содержание основной части магистерской диссертации

Пояснительная записка (перечень вопросов, подлежащих разработке, расчетов, обоснований, описаний):

- введение с обоснованием актуальности темы исследования, установления объекта и предмета, постановкой цели и задач исследования;
- анализ состояния вопроса;
- теоретическая часть – изучение технологии и механизма процессов газодинамического напыления и микродугового оксидирования;
- методики и оборудование для проведения эксперимента – выбор оборудования и материалов для ГДН слоя с последующим МДО, выбор методик исследования структуры и свойств;

- исследовательская часть – подготовка образцов; нанесение ГДН слоя и проведение анализа, выбор режимов и электролита для МДО на образцах из алюминия марки А7, МДО образцов из стали Ст.3 с покрытием алюминия марки А-30-01, исследование микроструктуры, определение микротвердости и адгезионной прочности;

- заключение – выводы и обоснования по теме работы и полученным результатам.

Презентация магистерской диссертации (перечень и содержание слайдов презентации):

- тема магистерской диссертации.....1л А4;
- актуальность работы.....1л А4;
- цели и задачи магистерской диссертации.....1л А4;
- выбор материала для газодинамического напыления.....1л А4;
- выбор электролита для микродугового оксидирования.....1л А4;
- оборудование и образцы для отработки режимов микродугового оксидирования.....1л А4;
- выбор режима для микродугового оксидирования.....1л А4;
- газодинамическое напыление.....1л А4;
- микроструктурный анализ.....3л А4;
- микротвердость оксидного покрытия.....1л А4;
- адгезионная прочность оксидного покрытия.....1л А4;
- образцы после определения адгезионной прочности.....1л А4;
- основные выводы.....1л А4;
- публикации по теме магистерской диссертации.....1л А4.

Рекомендуемая литература:

1. **Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование** [Текст]: учеб. для вузов / И.В. Суминов. - М.: Экомет, 2015. - 368 с.

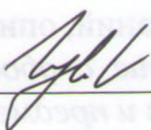
2. **Шандров, Б.Е. Е. Основы технологии микродугового оксидирования** [Текст]: учеб. для вузов / Б.Е. Шандров, А.А. Морозов, А. В. Жуковский. - М: Альянс, 2011. - 275 с.

3. **Малышев, В.Н. Этапы микродугового оксидирования** [Текст]: учеб. для вузов / В.Н. Малышев. - М.: Академия, 2010. - 368 с.

Дата выдачи задания: 01.09.2017

Научный руководитель магистерской диссертации:

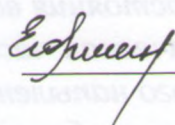
к.т.н, доцент каф. «СЛПиМ»

 С.Н. Чугунов

Задание к исполнению принял:

студент гр. 16МТм1

01 сентября 2017 г.

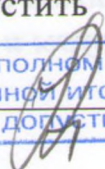
 П.Е. Егоршин

Выпускную квалификационную работу к защите допустить

Декан факультета машиностроения и транспорта

Политехнического института ПГУ

ЭПОП освоена в полном объеме.
К государственной итоговой
аттестации допустить

 С.Ю. Киреев

Оглавление

Введение.....	3
1 Анализ состояния вопроса.....	7
1.1 Анализ развития технологии микродугового оксидирования.....	7
1.2 Анализ развития технологии газодинамического напыления.....	9
1.3 Патентный обзор технологий микродугового оксидирования и газодинамического напыления.....	13
2 Теоретическая часть.....	23
2.1 Технология и механизм микродугового оксидирования.....	23
2.2 Технологические параметры микродугового оксидирования.....	29
2.3 Анализ метода газодинамического напыления.....	32
2.4 Технология и механизм газодинамического напыления.....	33
3 Методики и оборудование для проведения эксперимента.....	39
3.1 Газодинамическое напыление.....	39
3.2 Микродуговое оксидирование.....	40
3.3 Методика микроструктурных исследований.....	42
3.4 Метод определения микротвердости.....	45
3.5 Методика определения адгезионной прочности.....	52
4 Экспериментальная часть.....	56
4.1 Подготовка образцов.....	56
4.2 Анализ слоя сформированного газодинамическим напылением.....	57
4.3 Выбор электролита для микродугового оксидирования.....	59
4.4 Выбор режимов микродугового оксидирования.....	61
4.5 Микроструктура образцов после микродугового оксидирования.....	62
4.6 Микротвердость покрытия.....	67
4.7 Определение адгезионной прочности.....	67
Заключение.....	70
Библиографический список.....	73

Введение

Существует множество разнообразных покрытий различного назначения и методов их получения. На конструкционные стали, для улучшения их эксплуатационных характеристик наносят покрытия различными методами. Наибольшее применение получили методы нанесения покрытия такие, как цинкование, фосфатирование, пассивирование, хромирование и порошковая покраска [1]. Покрытия, полученные перечисленными технологиями, обеспечивают коррозионную защиту, защиту от агрессивных сред и улучшенный декоративный внешний вид. Однако перечисленные методы имеют ряд недостатков таких как [1]:

- трудоемкость и энергоемкость процесса;
- сложное и дорогостоящее технологическое оборудование;
- сложность нанесения покрытий на труднодоступные поверхности;
- высокая стоимость расходных материалов;
- требуется тщательная подготовка поверхности перед нанесением покрытия.

Необходимо внедрение новых технологий, которые позволят получать покрытия с высокими характеристиками и лишенные недостатков присущих традиционным методам нанесения защитных покрытий. Ранее не применяемым способом, для нанесения покрытия на конструкционные стали, является технология микродугового оксидирования (далее МДО).

МДО это технология обработки поверхности и упрочнения, в основном металлических изделий, начинает развитие от аналогичного процесса анодирования, является электрохимическим процессом. Технологией МДО получают универсальные покрытия аналогичные керамическим, со стабильными свойствами, в том числе износостойкие, коррозионностойкие, теплостойкие, электроизоляционные и декоративные покрытия.

К основным преимуществам МДО относят [1]:

- возможность нанесения покрытий на внешние и на внутренние поверхности деталей;
- простота применяемого оборудования;
- отсутствие необходимости в строгом поддержании температурного режима

электролита и простота охлаждающей системы;

- отсутствие тщательной предварительной подготовки поверхности перед нанесением покрытия;
- дешевизна и доступность реактивов и материалов;
- возможность регулирования скорости процесса;
- возможность получения multifunctional покрытий;
- экологичность процесса, отсутствие необходимости в специальных очистных сооружениях.

На рисунке 1 представлены области применения технологии МДО.

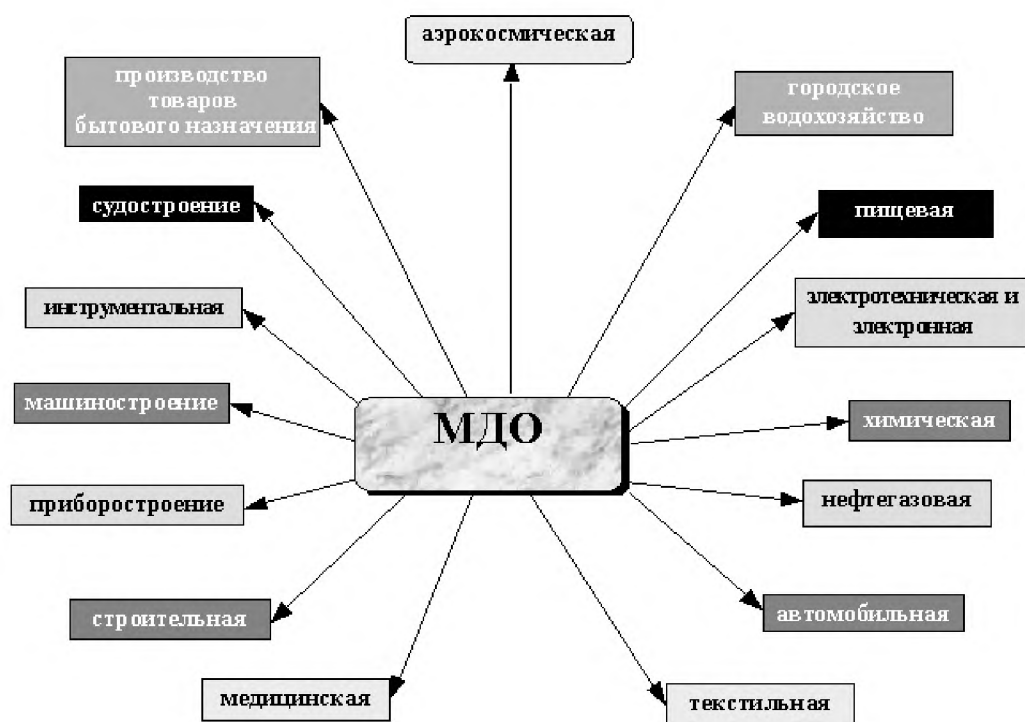


Рисунок 1 – Области применения МДО

Обширная область применения МДО и возможность получения покрытий с высокими механическими свойствами делает эту технологию приоритетной областью исследований по созданию композиционных материалов на основе конструкционных углеродистых сталей.

По результатам проведенных исследований [3] известно, что МДО возможно получение покрытий только на металлах вентильной группы, таких как алюминий, цирконий, ниобий и другие. Что ограничивает применение этой технологии для

обработки конструкционных углеродистых сталей. Решением проблемы является нанесения на поверхность материалов, методом газодинамического напыления (далее ГДН) покрытия на основе алюминия, который хорошо обрабатывается МДО, образуя на поверхности оксидный слой с высокими механическими свойствами.

Становится необходимым проведение работ по исследованию комбинированной технологии получения покрытий.

Магистерская диссертация направлена на исследование композиционных металлокерамических материалов на основе конструкционных углеродистых сталей с покрытиями, полученными комбинированной обработкой.

Тема магистерской диссертации: исследование структуры и свойств композиционных материалов, полученных комбинированной технологией газодинамического напыления и микродугового оксидирования.

Целью работы является получение образцов с оксидным покрытием на основе конструкционных углеродистых сталей комбинированной технологией ГДН и МДО, и исследование их механических свойств.

Объект исследования: технология получения композиционных материалов комбинированной технологией микродугового оксидирования и газодинамического напыления.

Предмет исследования: композиционные материалы на основе конструкционных углеродистых сталей.

Область применения: материалы и изделия, работающие при повышенном износе и воздействии агрессивных сред.

Исходя из цели работы, необходимо решить следующие задачи:

- провести анализ состояния вопроса;
- провести патентные исследования;
- проанализировать методы ГДН и МДО;
- подобрать оборудование для проведения эксперимента и выбрать методики исследования композиционных материалов;
- выбрать материал для ГДН слоя, с учетом последующего МДО;
- выбрать электролит, отработать режимы МДО на образцах из алюминия марки А7;

- нанести на образцы из конструкционной углеродистой стали ГДН слой на основе алюминия, провести МДО по выбранному режиму;
- провести микроструктурные исследования и анализ механических свойств покрытий полученных комбинированной обработкой.

1 Анализ состояния вопроса

1.1 Анализ развития технологии микродугового оксидирования

Началом развития и освоения технологии микродугового оксидирования и применения в промышленности считают 70-е годы, к тому времени появилось множество публикаций, научных статей и патентов исследователей многих институтов и школ и стран, число которых продолжает расти и сегодня. Особый вклад в развитие технологии внесли следующие ученые: американские ученые Брауна и Тран Бао Вана по направлению осаждения в анодной искре; новосибирские исследователи группы Маркова Г.А. по МДО и микроплазменной обработке, днепропетровские ученые Снежко Л.А. и Черненко В.И. по анодно-искровому электролизу; школы Гордиенко П.С. из ДВО РАН; Федорова В.А., Саакян Л.С. и Ефремова А.П. из московской академии нефти и газа по процессу микродугового оксидирования; японские ученые Ямада и Мита; немецкие ученые Крисманна и Кюрце по анодному оксидированию искровым разрядом; американские патенты Крейга Храдковского и Козака и множество других работ. Большое количество разработок, патентов и публикаций наблюдается с 2005 года. Однако работы в основном носят исследовательский характер.

В [1] систематизированы данные о современном методе поверхностной обработки и упрочнения металлов, позволяющем получать многофункциональные защитные покрытия – микродуговое оксидирование. Даны основные представления о процессе МДО и его механизме, роли разряда и динамики его развития при формировании МДО покрытий. Рассмотрены классификация микроплазменных методов, основы технологии МДО, оборудование микродугового оксидирования. Много внимания уделено сравнительному анализу различных методов анодирования и микродугового оксидирования, а также практике микродугового оксидирования. Подробно рассмотрены состав, структура и свойства МДО покрытий.

Во [2] изложены физико-химические основы процесса микродугового оксидирования. Рассмотрены структура, фазовый состав и технология покрытия. Предоставлены результаты экспериментальных исследований влияния

технологических режимов и состава электролита на качество покрытия. Особое внимание в книге уделено разработке и применению оборудования и в частности, источников технологического тока для процесса микродугового оксидирования. Обобщен материал, полученный в лаборатории упрочняющих технологий кафедры «Технология машиностроения» МГТУ «МАМИ», который может служить основой для дальнейших исследований в этой области.

Работа [3] посвящена исследованию, разработке и совершенствованию нового метода формирования износостойких покрытий метода МДО. На основе применения единичного методологического подхода к изучению процессов формирования и изнашивания МДО покрытий, базирующегося на принципах синергетики и теории фракталов, разработаны модели, описывающие кинетику пробоя и роста покрытия в условиях микродуговых разрядов. Изучены состав, особенности микроструктуры, физико-механические свойства МДО покрытий. Установлены закономерности изнашивания МДО покрытий в условиях абразивного и неабразивного трения. Изучена взаимосвязь механических характеристик МДО покрытий с износостойкостью и предложены критерии износостойкости. Выявлены и предложены оптимальные режимы формирования и составы электролитов для получения износостойких МДО покрытий. Реализация результатов работы в промышленности позволила отработать технологию, провести широкую опытно-промышленную проверку и испытания упрочненных деталей, создать проектную, техническую документацию и осуществить внедрение разработок на ряде предприятий нефтегазодобывающей, нефтеперерабатывающей, легкой и других отраслей промышленности.

В статье [4] рассмотрено влияние продолжительности работы ванны при формировании МДО покрытий на pH электролита, а также на концентрацию растворенного в электролите алюминия. Исследования в [4] показали, что оптимальные покрытия удастся получить при работе ванны в течение от 4 до 12 ч.

В монографии [5] приведены сведения о микродуговом оксидировании, как одном из перспективных способов упрочнения восстановленных деталей машин из алюминиевых сплавов. Приведена краткая характеристика алюминиевых сплавов, применяемых в транспортном и сельскохозяйственном машиностроении. На

основании теоретических расчетов обоснована необходимая толщина МДО покрытий. Представлены результаты исследований влияния условий МДО на физико-механические свойства покрытий, сформированных на восстановленных деталях машин из алюминиевых сплавов, а также технологический процесс упрочнения восстановленной головки блока цилиндров ДВС. Рассмотрены вопросы утилизации электролитов при МДО

В работе [6] исследовано влияние состава электролита и плотности тока на сквозную пористость МДО покрытий, сформированных на напыленных алюминиевых сплавах с целью восстановления электродуговой металлизацией изношенных поверхностей корпусных деталей. Установлено, что пористость МДО покрытий зависит как от марки напыленного сплава, так и от режимов сформированных покрытий. Агрессивные жидкости (тосол, антифриз, ионизированная вода), применяющиеся в системе охлаждения, приводят к значительным коррозионным разрушениям корпусных деталей двигателей внутреннего сгорания. В настоящее время в условиях ремонтного производства для восстановления значительной номенклатуры корпусных деталей из алюминиевых сплавов с износом более 0,3 мм применяют один из способов напыления – электродуговую металлизацию.

1.2 Анализ развития технологии газодинамического напыления

Первые покрытия газодинамическим методом были реализованы еще в начале XX в. М.У. Шоопом, который распылил расплавленный металл струей газа и, направив этот поток на образец - основу, получил на ней покрытие. Процесс был назван шоопированием и запатентован в Германии, Швейцарии, Франции и Англии. После открытия Шоопом процессе появились разработки оборудования во Франции, Англии, России и к 1960 году были разработаны опытные образцы установок для лабораторного использования. В России особое значимое открытие сделали Н.В. Катц и Е.М. Линник, разработав первый на тот момент аппарат для газодинамического напыления.

К началу 60-х годов ВНИИ Автогенмаш, НИАТ, ИМЕТ им. А.А. Байкова АН СССР, учебные вузы МАТИ им. К.Э. Циолковского, Ленинградский политехнический институт им. М.И. Калинина и МВТУ им. Н.Э. Баумана освоили и получили первые опытные образцы с покрытием полученным методом газодинамического напыления. Сейчас это один из наиболее востребованных процессов обработки поверхности покрытия на металлах и сплавах позволяющий не только упрочнить поверхность изделий, но и получить покрытия с уникальными свойствами.

Плазменное напыление резко повысило качество газотермических покрытий, поскольку, появилась возможность в широких масштабах управлять энергетикой процесса и создавать покрытия, практически из любых материалов. Однако, такой подход не позволяет выявить природу и дать оценку физико-химическим явлениям, образования покрытия, а также его прочному сцеплению с основой.

В 70-х годах в ИМЕТ им.А. А. Байкова АН СССР под руководством академика Н.Н. Рыкалина В.В. Кудиновым, М. Х. Шоршоровым и другими были проведены исследования, в основу которых были положены принципы анализа пространственно-временной структуры формирования газодинамических покрытий и развития тепловых и динамических процессов, сопровождающих удар, растекание и кристаллизацию напыляемых частиц. Одновременно с использованием современных методов исследования – оптической и электронной сканирующей микроскопии, фазового рентгеновского анализа, электронографии, электрофизических измерений, методов селективного травления, определяли энергетические условия и кинетику развития процессов образования покрытия. Теория дает определенные представления об образовании покрытий и объясняет их основные свойства. При этом предложен ряд критериев, позволяющих оценивать термические, энергетические и физико-химические условия контактного взаимодействия частиц, которое приводит к образованию слоя покрытия и его прочному сцеплению с напыляемой поверхностью. Эти критерии дают возможность рассмотреть с единых позиций и обосновать как технологию, так и способы газодинамического напыления. Кроме того, они помогают находить оптимальные режимы напыления, а также «конструировать» покрытия сложного состава, используя для этой цели материалы с различными физико-

химическими и механическими свойствами. Такие многокомпонентные покрытия обладают комплексом свойств, которым не отвечают эти материалы в отдельности. Основываясь на принципы, описанные А. А. Байковым, Н.Н. Рыкалиным, В.В. Кудиновым и М. Х. Шоршоровым в настоящее время публикуются материалы, например в [7] приведены результаты исследований структуры и свойств покрытий, нанесённых методом газодинамического напыления, и представлен механизм формирования свойств. Использование метода газодинамического напыления для ремонта и восстановления оборудования, работающего при добыче и переработке углеводородов под воздействием значительных нагрузок, агрессивной и агрессивнo-абразивной среды, позволит снизить затраты на закупку новых деталей и повысить ресурс эксплуатируемых.

В монографии [8] изложены научные основы газодинамического напыления, предложенного и разработанного на основе обнаруженного в ИТПМ СО РАН явления образования твердофазных покрытий при обтекании тел сверхзвуковым двухфазным (газопорошковым) потоком, и созданию на этой основе новых технологий. Представлены обобщенные результаты экспериментально-теоретических исследований процессов ускорения высокодисперсных частиц в сверхзвуковых соплах, струях, в сжатом слое перед преградой, их ударного нагружения, высокоскоростной упругопластической деформации, эрозионно-адгезионного перехода, особенностям локального энерговыделения и физико-химического взаимодействия на границе контакта с образованием связей. Описаны разработанные для этих целей экспериментальные установки и методы диагностики. Рассматриваются структура и свойства материалов покрытий. Описаны оригинальные разработки новых технологий для реализации в различных отраслях промышленности.

В учебном пособии [9] изложены закономерности физико-химических явлений, лежащих в основе метода газодинамического напыления. Приведена энергетическая классификация способов напыления, подробно рассмотрена технология напыления, включающая подготовку поверхности, активацию, обработку слоев при их формировании и после напыления, обработку резанием. Даны методы определения

свойств покрытий, материалы, используемые для напыления, области применения покрытий, напыленных деталей и материалов.

В публикации [10] рассматривается способ создания сегнетокерамических покрытий газодинамическим напылением на токопроводящих поверхностях. Предлагается модернизация существующей установки газодинамического напыления при использовании в качестве шихтового материала сегнетокерамики. Производится оценка физико-механических и электрофизических свойств создаваемых покрытий.

В настоящее время, в связи с ростом внимания к технологиям микродугового оксидирования и газодинамического напыления, увеличивается число работ касающихся методов получения покрытий, оборудования, применяемых материалов, которых относятся к научно-исследовательским разработкам.

1.3 Патентный обзор технологий микродугового оксидирования и газодинамического напыления

Патентное исследование – это исследование технического уровня и тенденций развития объектов техники, их патентоспособности и патентной чистоты, а также уровня компетентности фирмы или частного лица в данной области.

Цель исследования – определение технического уровня и тенденций развития в области получения оксидо-керамических защитных покрытий, поиск патентной и научно-технической информации.

Регламент патентного поиска – это план поиска. Он состоит из определения вида исследований, вида поиска, его глубины или ретроспективности (количества лет) и его широты (перечень стран, которыми ограничивают объём поиска). В регламент входит выбор источников информации, по которым будет вестись поиск аналогов объекта, а также индекс МПК (международная патентная классификация). Источники информации выбирают исходя из установленных глубины и широты поиска, учитывая при этом реальную доступность этих источников.

Выбранные элементы регламента приведены в таблице 1. В ней записаны индексы МПК, в заголовке таблицы регламента указано общее название исследуемого объекта.

Исследуемый объект – технологии микродугового оксидирования и газодинамического напыления.

Предмет поиска – устройства для реализации процесса микродугового оксидирования и газодинамического напыления, применяемые материалы, методы нанесения покрытий.

Вид исследований и вид поиска – патентные исследования, тематический поиск.

Наименование информационной базы (фонда) – Патентные фонды Федерального института промышленной собственности (ФИПС).

Регламент поиска представлен в таблице 1.

Таблица 1 – Регламент поиска

Предмет поиска	Индекс МПК	Широта поиска	Глубина поиска	Источник информации
Метод нанесения покрытий МДО	<i>C25D11/02</i> <i>C25D11/18</i> <i>C25D11/26</i>	Россия	5 лет	Реестр изобретений РФ ФИПС
Устройства, материалы и оборудование для нанесения покрытий МДО	<i>C25D19/00</i> <i>C25D17/02</i>			
Метод нанесения покрытия ГДН	<i>C23C30/00</i>			
Покрытия полученные ГДН	<i>C23C24/04</i> <i>B82B3/00</i>			

C25D11/02 – электролитическое нанесение покрытий с помощью химических реакций на поверхности, например формирование преобразованных слоев анодированием.

C25D11/18 – электролитическое нанесение покрытий с помощью химических реакций на поверхности, например формирование преобразованных слоев, последующая обработка, например уплотнение пленок.

C25D11/26 – электролитическое нанесение покрытий с помощью химических реакций на поверхности, например формирование преобразованных слоев тугоплавких металлов и их сплавов

C25D19/00 – оборудование для электролитического нанесения покрытий.

C25D17/02 – конструктивные элементы устройств для нанесения покрытий методом микродугового оксидирования.

C23C24/04 – покрытия полученные с использованием порошка осаждением частиц за счет удара или кинетической энергии.

C23C30/00 – способы получения покрытий металлическим материалом, отличающиеся только составом металлического материала.

B82B3/00 – получение и обработка поверхности.

Результаты патентного обзора представлены в таблице 2

Таблица 2 – Результаты патентного обзора

Предмет поиска (объект исследования, его составные части)	Страна выдачи, вид и номер охранный документа. Классификационный индекс МПК	Заявитель (патентообладатель) номер заявки, страна, дата публикации	Название изобретения (полной модели, образца)
1	2	3	4
Устройства, материалы и оборудование для нанесения покрытий МДО	Россия, патент, <i>RU 2285066 C1</i> , <i>C25D11/02</i>	Мамаев Анатолий Иванович (<i>RU</i>), 2016114806/02, Россия, 10.10.2016	Электролит для получения черного керамического покрытия на вентильных металлах и их сплавах, способ его получения и покрытие, полученное данным способом [11]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Метод нанесения покрытия МДО	Россия, патент, <i>RU 2413040 C1</i> , <i>C25D11/02</i>	Мамаев Анатолий Иванович (<i>RU</i>), 2014135512/02, Россия, 08.07.2016	Способ получения покрытий на деталях из металлов и сплавов в режиме компрессионного микродугового оксидирования и устройство для его осуществления [12]
Устройств, материалы и оборудование для нанесения покрытий МДО	Россия, патент, <i>RU 2527110 C1</i> , <i>C25D11/02</i>	Клименко Борис Михайлович (<i>RU</i>), № 20141147249/02, Россия, 16.04.2013	Устройство для нанесения покрытия микродуговым оксидированием вентильных металлов и сплавов [13]
Метод нанесения покрытия МДО	Россия, патент, <i>RU 2278364 C1</i> , <i>C25D11/02</i>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Российский государственный университет нефти и газа имени И.М. Губкина» (<i>RU</i>), № 20141147249/02, Россия, 21.01.2013	Способ получения композиционных покрытий на сплавах вентильных металлов [14]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Метод нанесения покрытия МДО	Россия, патент, <i>RU 2541246 C1</i> , <i>C25D11/02</i>	Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Уфимский государственный авиационный технический университет» (<i>RU</i>), № 2015149233/02, Россия, 21.11.2013	Способ получения толстослойных износостойких покрытий методом микродугового оксидирования [15]
Метод нанесения покрытия МДО	Россия, патент, <i>RU 2367728 C1</i> , <i>C25D11/26</i>	Федеральное государственное предприятие Центральный НИИ конструктивных материалов «Прометей» (<i>RU</i>), 2014108913/02, Россия, 21.12.2013	Способ оксидирования титанового сплава для антифрикционной наплавки [16]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Устройства, материалы и оборудование для нанесения покрытий МДО	Россия, патент, <i>RU 2252276 C1, C25D17/02</i>	Орловский государственный аграрный университет (ОГАУ) (<i>RU</i>), № 2015147205/02, Россия, 21.01.2015	Устройство для микродугового оксидирования металлов и их сплавов [17]
Метод нанесения покрытия МДО	Россия, патент, <i>RU 2385740 C1, C25D11/26</i>	Учреждение Российской академии наук Институт физики прочности и материаловедения Сибирского отделения РАН (ИФПМ СО РАН) (<i>RU</i>) № 2011137320/15, Россия, 21.01.2010	Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения [18]
Метод нанесения покрытия ГДН	Россия, патент, <i>RU 2484185 C1, C25D11/26</i>	Министерства сельского хозяйства Российской Федерации (<i>RU</i>), № 2012132888/02, Россия, 27.01.2012	Способ получения износостойких покрытий [19]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Метод нанесения покрытия ГДН	Россия, патент, <i>RU 2427457 C1, C25D11/26</i>	Федеральное государственное образовательное учреждение высшего профессионального образования «Ставропольский государственный аграрный университет» (<i>RU</i>), Россия, № 2011147524/02, 12.01.2011	Способ восстановления деталей из алюминия и его сплавов [20]
Метод нанесения покрытия ГДН	Россия, патент, <i>RU 2394940 C1, C23C24/04</i>	Общество с ограниченной ответственностью Обнинский центр порошкового напыления (<i>RU</i>), № 2012132888/02, Россия, 27.01.2012	Устройство для газодинамического нанесения покрытий и способ нанесения покрытий [21]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Покрытия, полученные ГДН	Россия, патент, <i>RU 2413024 C1</i> , <i>B82B3/00</i>	Министерство промышленности и торговли Рос- сийской Федера- ции (МИН- ПРОМТОРГ Рос- сии), № 201414256/02, Россия, 27.01.2014	Износо-коррозионно- стойкий сплав на ос- нове алюминия для наноструктурирован- ных покрытий [22]
Метод нане- сения покры- тия ГДН	Россия, патент, <i>RU 2439198 C1</i> , <i>C23C30/00</i>	Земляницын Ев- гений Юрьевич (<i>RU</i>), № 20158138721/02, Россия, 27.01.2015	Способ получения из- носостойкого компо- зиционного наност- руктурированного по- крытия [23]
Метод нане- сения покры- тия ГДН	Россия, патент, <i>RU 2506345 C1</i> , <i>C23C24/04</i>	Институт неорга- нической химии им. А.В. Нико- лаева Сибирского отделения Рос- сийской академии наук (<i>RU</i>), № 20148156972/02, Россия, 30.01.2014	Способ получения медного покрытия на керамической поверх- ности газодинамиче- ским напылением [24]

Продолжение таблицы 2

1	2	3	4
Покрытия полученные ГДН	Россия, патент, <i>RU 2476616 C1, C23C24/04</i>	Бобкова Татьяна Игоревна (<i>RU</i>), № 20151153902/02, Россия, 20.02.2015	Износостойкий сплав на основе никеля для нанесения износо – коррозионно-стойких покрытий на конструкционные элементы микроплазменным или сверхзвуковым газодинамическим напылением [25]
Метод нанесения покрытия ГДН	Россия, патент, <i>RU 2257423 C1, C23C24/04</i>	Общество с ограниченной ответственностью Обнинский центр порошкового напыления (ООО ОЦПН) (<i>RU</i>), № 20160151975/02, Россия, 15.03.2016	Портативное устройство для газодинамического напыления покрытий [26]

На основании проведенного анализа можно сделать следующие выводы:

– теоретические сведения о процессах МДО и ГДН достаточно хорошо изучены и широко применяются в машиностроении, приборостроении, авиастроении и других отраслях в которых требуется восстановление и упрочнение ответственных деталей и узлов;

–перспективным, ранее широко не применимым способом восстановления и упрочнения деталей является комбинированная технология ГДН с последующей обработкой МДО, которая позволяет увеличить эксплуатационные характеристики покрытия, полученного ГДН от 4 до 8 раз;

– большее число патентов принадлежит научно-исследовательским институтам. Разработки успешно применяются в производстве, этому свидетельствуют заказы, на изготовление оборудования и разработку технологий получения покрытий, от крупных машиностроительных, судостроительных, приборостроительных заводов и МИНПРОМТОРГА России.

2 Теоретическая часть

2.1 Технология и механизм микродугового оксидирования

Технология микродугового оксидирования, сложный процесс, обычно разделяют на следующие ступени, идущие, как последовательно, так и параллельно: 1 – химическое взаимодействие материала основы и формирующегося покрытия с электролитом; 2 – электрохимические процессы, происходящие до зажигания электрического разряда и в местах, где электрического разряда в данный момент нет (анодирование в водных растворах электролитов, электролиз); 3 – микродуговое оксидирование, включающее в себя этапы люминесценции и искрения; главная ступень это горение микродуговых разрядов и после формирования покрытия нужной толщины, переход микродугового разряда в дуговой.

При анодировании электролит контактирует с воздушной оксидной пленкой, происходит анодирование в водных растворах электролитов это и сопровождается ростом толщины пленки барьерного слоя, который образуется путем срастания линзообразных микроячеек. На данной стадии характерен подъем напряжения на формовочных кривых, соответствующий росту электросопротивления пленки и уменьшению свободной металлической поверхности. При некоторой толщине пленки появляются искровые разряды с протеканием двух процессов: электрохимического окисления и разрыхления искрами формирующегося покрытия. При не большой толщине в виду большого теплоотвода, происходит искровой разряд, который при росте толщины пленки переходит в микродуговой [27]. Микродуговой разряд для конкретной комбинации металла основы и электролита существует в определенной области напряжений и плотностей тока, больше которых он скачком или ступенчато переходит в дуговой разряд, в связи с этим и уменьшается число видимых разрядов, увеличивается яркость, меняется характер их перемещения по поверхности, следовательно, изменяется угол наклона на формовочных кривых напряжения. Граничным значением перехода микродугового разряда в дуговой условно был принят ток единичного разряда величиной 30 мА. Анодные микродуговые разряды горят между поверхностью оксидной пленки и электролитом, нагревая пленку в анодном пятне

до 2000 °С, в это время температура металла под пятном на глубине 5 мкм от границы раздела составляет от 300 до 500 °С у границы. Сформированная система металл-оксид-разряд-электролит имеет ионную проводимость, и ток при МДО идет только через эти разрядные каналы [28]. При переходе микродугового разряда в дуговой его температура растает примерно до 5000 °С, а ток единичного разряда увеличивается в 2 раза и находится в диапазоне от 30 до 600 мА. Мощности достаточно для плавления покрытия (вплоть до металла основы), эти разряды горят то на поверхности покрытия, то на поверхности металла, причем кратер дугового разряда обычно успевает заполниться расплавленным материалом покрытия до кристаллизации, однако по достижении некоторого напряжения происходит необратимое разрушение покрытия.

Особенностью протекания анодно-катодного процесса является то, что катодные разряды, сохраняя температуру и вид проводимости, горят на меньших напряжениях, так как покрытие, сформированное в анодном разряде, обладает униполярной проводимостью, а анодный разряд горит на подогретом катодным разрядом покрытии. Это обеспечивает более мягкий, чем при анодном МДО, равномерный режим формирования двухслойного покрытия с внешним относительно мягким и пористым, «технологическим» слоем и внутренним твердым, практически беспористым «рабочим» слоем.

Обязательным условием появления электрического разряда в электролите является наличие прослойки между электролитом и металлом основы (газовой или парогазовой) [29]. Разряд при процессе микродугового оксидирования возникает после электрического пробоя парогазовых «пробок». Пробки возникают при электролизных реакциях разряда ионов H^+ и/или OH^- и вскипания электролита в поровых каналах. Основные гетерогенные процессы протекают между ионизированным газом – плазмой, и материалом стенок и микропор, и электролитом, с другой стороны. В электрическом разряде действуют закономерности, схожие для анодирования в газовой плазме и плазменно-электролитического анодирования. При возрастании толщины пленки более, чем на 2 порядка с 2 до 300 мкм, напряжение на формовочных кривых увеличивается почти в 2 раза с 400 до 700 В. Характерно потому, что падение напряжения в положительном столбе газового разряда не влияет по сравне-

нию с катодным уменьшением потенциала. При угасании разряда в процессе МДО ток увеличивается, а падение напряжения на электродах, а значит и сопротивление формирующейся пленки, уменьшается, потому, что разрядные каналы в микропорах заливается электролитом. Напряжение пробоя образованных пленок выше, чем формирующего их напряжения. Исходя из этого, представление о влиянии газоразрядных процессов в микропорах формирующегося покрытия является весьма не маловажным для осваивания механизма микродугового оксидирования.

Характеристики единичных микроразрядов при микродуговом оксидировании находятся в интервале:

- температура от 2000 до 8000 К;
- ток от 1 до 70 мА;
- время жизни от 10 до 170 мкс;
- мощность от 0,2 до 1 Вт;
- плотность тока от 1 до 28 кА/см²;
- рассеиваемая энергия 5000 ккал/моль.

При анодировании в искровом либо микродуговом разряде уменьшение напряжения от катода до каждой точки, находящейся от анода больше, чем на 0,5 мм, не более 5 В, и все падение напряжения располагаются в фиксированной полумиллиметровой области между анодом, и называется квази-катодом – фазовой границей электролит – парогазовая прослойка. На рисунке 2 показана напряженность электрического поля между анодом и катодом.

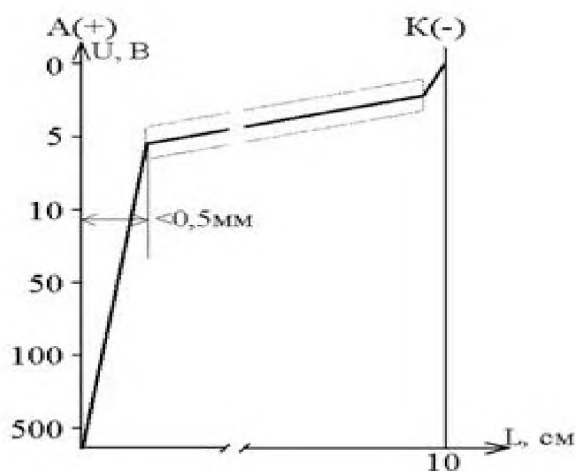


Рисунок 2 – Напряженность электрического поля между анодом и катодом

Создается большая напряженность электрического поля, которая после соответствующих ионизационных процессов вызывает разряд, ускорение анионов, ионную бомбардировку, мультипликацию носителей ударной ионизации и т.п. [30]. Формирование квази-катода около поверхности анода приводит к однородной поляризации изделий сложной геометрической формы и получению одинакового по толщине покрытия, что является одним из многих преимуществ технологии. Устройство перемещения микродуговых разрядов по обрабатываемой поверхности, состоит в том, что пробой происходит в электрически слабом месте покрытия, затем пленка там нарастает и пробой переходит на другое, более слабое место и так далее, пока пробойное напряжение не дойдет до уровня формирующего тогда электрический разряд гаснет [30].

Начальным моментом служит обеднение электролита в микропорах до такого состояния, что диэлектрическая проницаемость окажется такой, как и для воды. Диэлектрическая проницаемость анодного оксида равна 10, основная доля напряженности электрического поля сосредоточится на барьерном слое, это и является образования его электрического пробоя, люминесценции и искрения в системе металл-оксид-электролит. Электрический пробой создаст предпосылку, к резкому росту доли электронного тока, обильному выделению кислорода и повышению температуры электролита в поровых каналах, что будет содействовать активному парообразованию. Так как диэлектрическая проницаемость кислорода и паров воды сродно к единице, будет перераспределение напряженности электрического поля, и большая часть будет находиться в парогазовом пузырьке, это приведет к возникновению в нем газового разряда.

Первоначальный размер пузырька, пробиваемого по таунсендовскому механизму, не должен быть меньше толщины района катодного падения потенциала. Потом, при возрастании в микроразряде последовательно формируются область отрицательного тлеющего свечения и область положительного столба, удлиняющаяся при росте покрытия. На рисунке 3 представлена динамика развития микроразрядов.

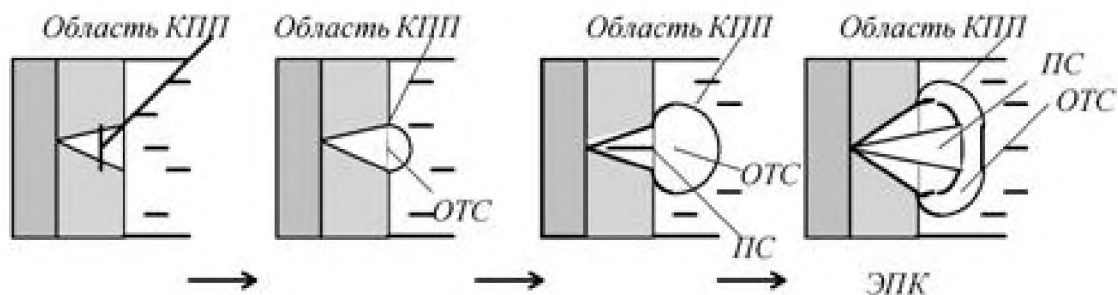


Рисунок 3 – Динамика развития микроразрядов

В разряде с электролитным катодом толщина катодного слоя при атмосферном давлении равна около 7 мкм. Последующее возрастание пузырька будет приводить, к реализации эффекта полого катода, который проявляется в основной мере при перекрытии областей, когда размеры пузырька находятся в диапазоне от 13 до 212 мкм. Это сопровождается возрастанием разрядного тока и температуры в канале при совместном понижении напряжения.

Разряд при МДО, кроме плазмохимического синтеза в поровых каналах, значимое термическое и гидродинамическое влияние на электролитный электрод, образующийся оксидный слой покрытия и на металлическую основу. Плазмохимическое влияние разряда при МДО отображается в появлении радикалов, неустойчивых ионов, возбужденных молекул и повышении колебательной температуры, именно это и ведет к «размораживанию» ограничивающих ступеней в цепи химических реакций и росту их постоянных. При этом становится возможным синтез гетерогенных оксидов и их соединений на ряде металлов в алюминатных, вольфраматных, силикатных и других растворах. Так же влияние оказывает и гидродинамическое воздействие, которое есть не что иное, как результат кавитации вследствие скачкообразного повышения температуры и давления в микропорах при появлении в них разряда.

Однако, самым существенным является термическое воздействие – термоллиз химических соединений, увеличение степени гидролиза компонентов электролита с возможной последующей термической дегидратацией его продуктов, оплавление и переплав материала покрытия и основы, перераспределение элементного состава, фазообразование (образование шпинелей, алюмосиликатов и т.д. из окислов металла основы и элементов электролита, полиморфные фазовые превращения), а также

структурообразование (рекристаллизация, фазовая перекристаллизация и т.д.). Термическое воздействие на электролитный электрод определяется, во-первых, тем, что степень термоллиза воды – растворителя, проходящего по реакции $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}_2 + \text{O}_2$, очень сильно зависит от температуры (0,037 % – для 1025 °С и 8,8 % – для 2115 °С). Во-вторых, термическое воздействие может оказываться и на другие компоненты электролита, вызывая их гидролиз, степень которого резко увеличивается с ростом температуры, а концентрация его продуктов в приэлектродном слое из-за выкипания воды сильно повышается.

Термическое воздействие микроразряда на оксидный слой может повлиять дуговой, искровой или тлеющий разряд в аномальной и контрагированной форме или в случае реализации эффекта полого катода - при этом температура в разряде более 1100 °С. При высоких температурах оплавляются стенки каналов пор, в покрытии возникают кристаллические модификации оксидов, так же и в высокотемпературных, за счет полиморфных реакций и дегидратации оксигидроксидов, в то время, как в обычной АОП присутствуют аморфные оксиды.

Единственно стабильная до 2045 °С кристаллическая модификация оксида алюминия – $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) обладает высокой твердостью остается химически инертным до 1000 °С и не гигроскопичной, в отличие от аморфного или $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ оксидов, которые гигроскопичны и химически активны. Если в составе электролита присутствуют силикаты, то образующийся из них в разряде оксид кремния при нагреве с Al_2O_3 и другими оксидами металлов образует тугоплавкие и термически стойкие вещества, не взаимодействующие с растворами большинства кислот и щелочей.

Воздействие микроразрядов на металлическую основу определяется тем, что общий нагрев металла в области основания разрядных каналов может достигать 700 °С и выше

Микродуговое оксидирование не простой процесс, характеристики которого находятся в зависимости, как от внешних (компонентный состав, концентрация, pH и температура электролита; режим МДО: полярность, частота, скважность, амплитуда и форма импульсов напряжения и тока, их соотношение; время обработки и т.д.), так и от внутренних факторов (состав сплава, его термообработка, шерохова-

тость, пористость оксидируемого материала и т.д.). Все факторы определяют толщину покрытий, состав, структуру, плотность и пористость, микротвердость, адгезию.

2.2 Технологические параметры микродугового оксидирования

Состав электролитов, материал из которого изготовлена подложка, режим и время обработки являются ключевыми особенностями, влияние которых наиболее существенно на процесс МДО. Электролиты, применяемые в технологии микродугового оксидирования разделяют на две группы. К первой группе относятся электролиты, не содержащие элементов, образующих нерастворимые оксиды, например, растворы серной кислоты или щелочи. Покрытия, образующиеся в таких электролитах, углубляются в металл за счет его окисления

Во второй группе, как для катионов, так и для анионов, возможен гидролиз компонентов электролита с последующим термолизом продуктов гидролиза в зоне разряда.

С другой стороны, электролиты можно подразделить по кислотному показателю, количеству компонентов в составе электролита и по тому, является ли электролит раствором или суспензией. В первой группе можно выделить: кислые электролиты, например, на базе серной или фосфорной кислот или их смесей; щелочные электролиты, например, на базе едкого кали или соответствующим образом гидролизующихся солей (Na_2SiO_3 , NaAlO_2 и т.д.) и их смесей; нейтральные электролиты, например, на базе не подверженных гидролизу солей (NaCl и т.д.). Во второй группе часто различают: однокомпонентные, например, силикатные – на базе силикатов щелочных металлов ($\text{NaSiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) или растворов жидкого стекла $m\text{Na}_2\text{O} \cdot n\text{SiO}_2$ с модулем M равным от 2 до 4; двухкомпонентные, например, силикатно-щелочные, т.е. силикатные с добавкой щелочей ($\text{KOH} + \text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) [31]; трехкомпонентные, например, содержащие растворимые алюминат, гексаметафосфат и щелочь ($\text{KOH} + \text{Na}_6\text{P}_6\text{O}_{18} + \text{NaAlO}_2$) или растворимые молибдат, силикат и щелочь ($(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} + \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$); многокомпонентные, например, содержащие растворимые ортофосфат, гидрокарбонат, силикат и щелочь ($\text{K}_3\text{PO}_4 + \text{KHCO}_3 + \text{K}_2\text{SiO}_3 + \text{KOH}$). В

третьей группе особо выделяются электролиты-сuspензии, содержащие различные нерастворимые соединения для придания особых свойств покрытиям (TiO_2 , Al_2O_3 , SiC , TiN , SiO_2 , BN , MgO), и пигменты для получения окрашенных покрытий (Cr_2O_3 , Fe_2O_3 , FeO , Fe_3O_4). Состав и концентрация даже относительно простых электролитов очень сильно влияют на характеристики МДО – покрытий. Электролиты для МДО часто подвержены гидролизу из-за содержания солей слабых кислот. Факторами, способствующими этому вредному явлению, являются: повышение температуры электролита, особенно выше $50\text{ }^\circ\text{C}$, его разбавление, особенно в горячем виде, и отсутствие подщелачивания. С повышением температуры электролита скорость окислоразложения растет, а напряжение зажигания падает, однако при этом могут ухудшаться характеристики покрытий, например, уменьшаться пробойное напряжение и увеличиваться пористость[32].

Принципиальная схема установок для МДО представлена на рисунке 4.

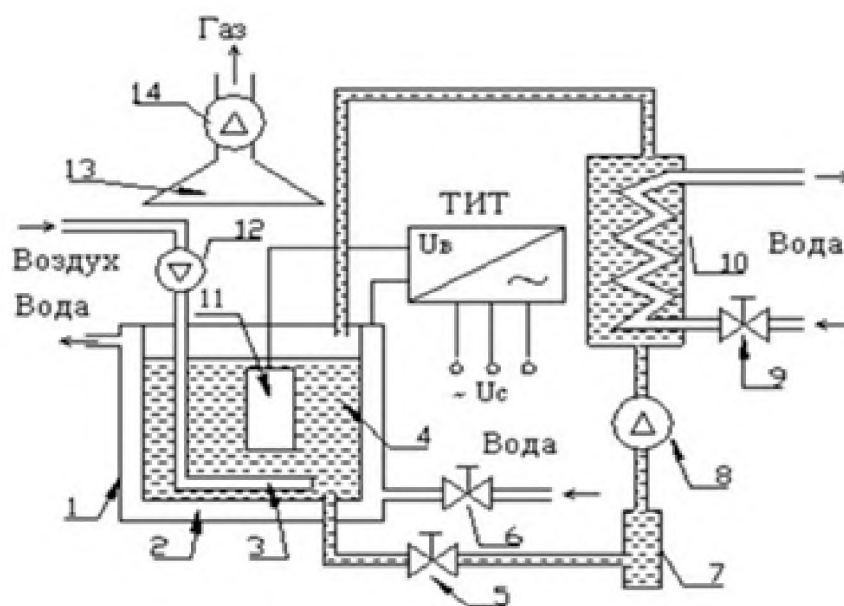


Рисунок 4 – Принципиальная схема установок МДО: 1 – электролитная ванна; 2 – рубашка водяного охлаждения; 3 – барботер; 4 – электролит; 5–,6–,9 – запорная арматура; 7 – фильтр; 8 – водяной насос; 10 – бак с теплообменником; 11 – деталь; 12 – воздушный компрессор; 13 – вытяжной зонт; 14 – вытяжной вентилятор

Применяемы режимы микродугового оксидирования и источники питания – источники технологического тока, более сложны в устройстве и разнообразны, чем при анодировании. Источники технологического тока подразделяют: по роду тока (постоянного тока, переменного тока, при их наложении); по полярности приложенного напряжения (анодный, катодный, анодно-катодный, циклирование режимов различной полярности с участием бестоковой паузы [33]); по изменению электрических параметров (гальваностатический, гальванодинамический, потенциостатический, потенциодинамический, режим постоянной мощности, режим падающей мощности и т.д.); по характеру разряда (искровой, микродуговой, дуговой, дуговой электрофорез); по степени управления (ручной, полуавтоматический, автоматический); по способу формирования разряда (мягкий, мягко-жесткий, жестко-мягкий, жесткий) [34]. Жесткость разряда влияет на такие конечные характеристики МДО – покрытий, как твердость, пористость, пробойное напряжение. Выбранные режимы определяются выходными параметрами источников питания для МДО, влияющими на начало и окончание микродугового разряда в каждом полупериоде. Под мягким режимом имеют в виду начало пробоя уже сформировавшегося покрытия, когда напряженность электрического поля на границе металл-оксид-электролит плавно достигает критического значения, при котором начинается пробой. При жестком режиме начальная разность потенциалов, заведомо больше критической, что обеспечивает принудительное начало пробоя. Окончание разряда для мягкого режима определяется емкостью источника питания и классифицируется как естественное, а для жесткого – формой напряжения в сети и классифицируется как принудительное.

Таким образом, при мягком режиме обеспечивается естественное начало и естественное окончание разряда, при мягко-жестком – естественное начало и принудительное окончание, при жестко-мягком – принудительное начало и естественное окончание, при жестком – принудительное начало и принудительное окончание разряда.

2.3 Анализ метода газодинамического напыления

В большом количестве новых и современных технологий обработки поверхностей изделий газодинамическое напыление является одной из востребованных технологий.

Газодинамическое напыление это технология нанесения защитного или восстановительного покрытия высокотемпературной скоростной струей с частицами порошка, осаждающимися на поверхности детали или изделия при ударном соприкосновении с его поверхностью. На сегодняшний день можно выделить данную технологию в отдельное направление, которое выделяется многообразием получаемых поверхностей и различными областями применения.

Преимущества ГДН состоят в следующем:

- покрытие наносится в атмосфере при нормальном давлении, при любых значениях температуры и влажности атмосферного воздуха;
- при нанесении покрытий оказывается незначительное тепловое воздействие на покрываемое изделие;
- технология нанесения покрытий экологически безопасна (отсутствуют высокие температуры, опасные газы и излучения, нет химически агрессивных отходов, требующих специальной нейтрализации);
- не требуется подогрев покрываемого изделия;
- при отсутствии на деталях коррозии или окалины не требуется тщательной подготовки поверхности (при воздействии высокоскоростного потока частиц происходит очистка поверхности от технических загрязнений, масел, красок и активация кристаллической решетки материала изделия);
- поток напыляемых частиц является узконаправленным и имеет небольшое поперечное сечение. Это позволяет наносить покрытия на локальные участки поверхности изделий;
- возможно использование оборудования в полевых условиях.

2.4 Технология и механизм газодинамического напыления

Метод открыт в 80-х годах прошлого столетия. Был обнаружен эффект закрепления твердых частиц, направленных со сверхзвуковой скоростью, на поверхность для соударения с ней. Технология являлась новой и ранее в промышленности не использовалась.

Технология нанесения покрытий включает в себя нагрев сжатого газа (воздуха), подачу его в сверхзвуковое сопло и формирование в этом сопле сверхзвукового воздушного потока, подачу в этот поток порошкового материала, ускорение этого материала в сопле сверхзвуковым потоком воздуха и направление его на поверхность обрабатываемого изделия.

В основном материалами для напыления являются мелкодисперсные металлические и керамические порошки, реже используют металлическую проволоку, керамические прутки. Схема ГДН металлических порошков представлена на рисунке 5.

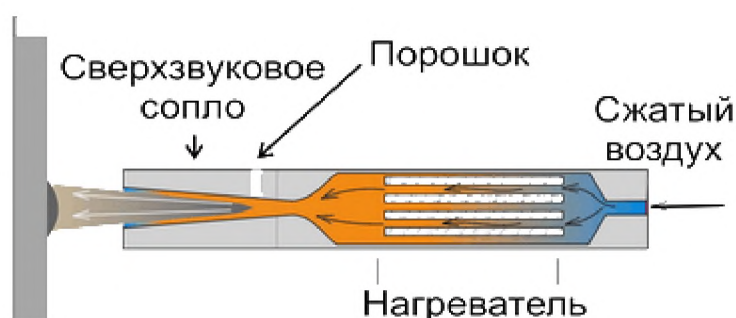


Рисунок 5 – Схема ГДН металлических порошков

Подбором оптимальных режимов, можно выполнить эрозионную обработку поверхности изделия и наносить металлические покрытия. На различных режимах можно получать необходимую пористость и требуемую толщину напыляемого покрытия. Наиболее успешно технологией газодинамического напыления осуществляют упрочнение и восстановление механизмов и узлов композиционными материалами, и получают покрытия специального назначения, обладающие специфическими свойствами.

Обычно технологические параметры процесса газодинамического напыления лежат в следующих диапазонах:

- давление торможения потока, от 15 до 35 атмосфер;
- температура торможения потока, от 0 до 680 °С;
- расход газа от 1 до 3 м³/мин;
- подача порошкового материала от 5 до 20 кг/час;
- дистанция напыления от 8 до 60 мм;
- потребляемая мощность для нагрева газа от 10 до 35 кВт;
- размер частиц от 1 до 60 мкм.

В традиционных методах нанесения покрытий для образования покрытий из потока частиц необходимо выполнение следующего условия: падающие на подложку частицы должны иметь температуру выше, чем температура плавления материала. В технологии газодинамического напыления это условие не обязательное, либо вовсе может не соблюдаться. Это одно из достоинств выделяющее технологию перед традиционными методами получения покрытий. В данной технологии происходит взаимодействие не расплавленных частиц с очень высокой скоростью. Схема протекания процесса представлена на рисунке 6.

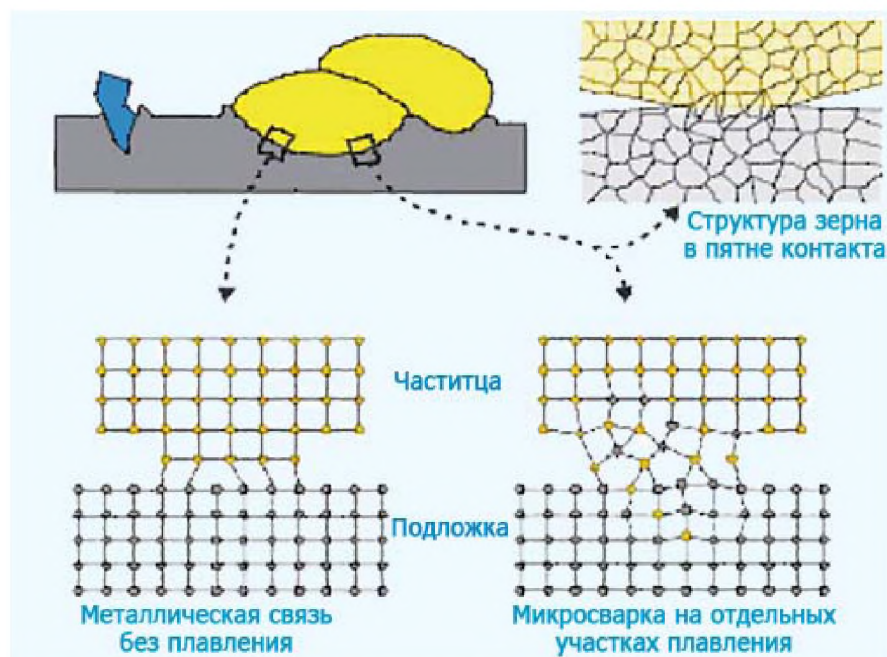


Рисунок 6 – Схема протекания процесса ГДН

Ускорение частиц до нужных скоростей осуществляется сверхзвуковым воздушным потоком с помощью специальных установок разработанных, как российскими, так и зарубежными фирмами.

Одной из особенностей является то, что применяемое оборудование относительно не дорогое и в ряде случаев может быть мобильным.

Можно выделить следующие преимущества технологии газодинамического напыления:

- не требует специальных условий для протекания процесса;
- оказывает очень малое тепловое воздействие на поверхность покрываемого изделия;
- при соблюдении техники безопасности технология экологически безопасна;
- нет необходимости подогревать поверхность покрываемого изделия;
- узконаправленное сопло позволяет покрывать труднодоступные участки и участки с малой площадью.

В настоящее время отработаны технологии по получению покрытий на основе алюминия, меди, цинка, никеля.

Установлены следующие свойства получаемых покрытий:

- адгезия от 35 до 110 МПа;
- когезия от 20 до 105 МПа;
- однородность покрытий;
- низкая пористость от 1 % до 8 %;
- шероховатость поверхности покрытий составляет 35 единиц, что обеспечивает очень высокую прочность закрепления на них лакокрасочных материалов;
- покрытия могут обрабатываться всеми способами механической обработки;

ГДН находит широкое применение в различных отраслях промышленности: в машиностроении, нефте- газодобыче, переработке, на газоперекачивающих станциях магистральных газопроводов, в судостроении, судоремонте, атомной энергетике, железнодорожном транспорте, метро, ремонте автомобильной и дорожной техники.

Технология применяется при восстановлении головок блока цилиндров автомобилей, тракторов, грузовой и специальной техники. Очистке и подготовке поверхности к окрашиванию или напылению, восстановлению поверхности литых дисков, валов, осей и многих других деталей.

В таблице 3 представлены основные области применения технологии ГДН.

Таблица 3 – Основные области применения технологии ГДН

Области применения	Объекты применения
Восстановление утраченных объемов металла	Устранение дефектов (трещин, каверн, свищей) силуминового, чугунного и стального литья в производстве
	Устранение повреждений деталей и агрегатов в авторемонте
	Устранение повреждений деталей, узлов и агрегатов машин и механизмов (восстановление механических повреждений силуминовых деталей, посадочных мест подшипников, корпусов насосов и т.п.
	Устранение дефектов литевых форм для литья по выплавляемым моделям, алюминиевых пресс-форм для изготовления пластиковой упаковки, пресс-форм резинотехнических изделий
Герметизация течей жидкостей и газов	Герметизация сосудов, работающих под давлением или при низких и высоких температурах: элементы криогенных систем, систем охлаждения, емкости, трубопроводы, теплообменники и т.п.
Нанесение электропроводящих покрытий	Нанесение медных дорожек, полос, контактных площадок на алюминиевые и стальные изделия и детали Нанесение электропроводящих покрытий на керамические изделия
Антикоррозионная защита	Антикоррозионная обработка локальных очагов коррозии
	Обработка сварных швов
	Обработка небольших деталей

Универсальность и высокое качество покрытий получаемых технологиями ГДН и МДО делает очевидным их применение в самых различных областях производства.

В двигателестроении, например авиационном и автомобильном, нанесение покрытий на гильзы мотора, поршня увеличивает ресурс двигателя, снижает воздействие газовой эрозии, что является немаловажным при достаточно сложных условиях эксплуатации в режиме постоянных перегрузок.

В нефтехимической и газодобывающей промышленности активно внедряют и используют коррозионно-износостойкие МДО покрытия на алюминии или стали. Покрытия придают поверхности уникальные свойства, увеличивая многократно срок службы запорной арматуры (задвижек, кранов) нефти и газа проводов [35].

Кроме перечисленного МДО покрытия хорошо зарекомендовали себя при защите корпусов насосов погружаемых на глубину, крыльчаток, роторов, статоров.

В машиностроении покрытия применяют в узлах и деталях работающих при больших и постоянных силах трения. Нанеся покрытия можно увеличить ресурс изделия в 2 раза. МДО покрытия имеют большую перспективу в текстильном производстве, строительстве и многих других областях народного хозяйства.

Комбинированная технология МДО и ГДН становится приоритетным направлением для исследований, и дает возможность получать металлокерамические покрытия с высокой коррозионной стойкостью, прочностью и износостойкостью, на конструкционных углеродистых сталях, которым не характерны данные свойства.

3 Методики и оборудование для проведения эксперимента

3.1 Газодинамическое напыление

Для предварительной абразивной обработки поверхности образцов и ГДН слоя выбрана установка «ДИМЕТ 403». Она предназначена для подготовки поверхности и нанесения алюминиевых, цинковых, медных, никелевых, оловянных, свинцовых и баббитовых покрытий при выполнении широкого спектра ремонтных и восстановительных работ. Может использоваться в ручном режиме, а также может встраиваться в автоматизированные линии, роботизированные комплексы, рабочие посты по нанесению покрытий на детали и изделия. Установка представлена на рисунке 7.



Рисунок 7 – Установка «ДИМЕТ 403»

Технические характеристики установки «ДИМЕТ 403» приведены в таблице 4.

Таблица 4 – Технические характеристики установки «ДИМЕТ 403»

Параметр	Значение
Давление потребляемого сжатого воздуха, МПа	от 0,6 до 0,8
Расход сжатого воздуха, м ³ /мин	0,4
Электропитание, В	220,0
Производительность по массе наносимого покрытия на основе алюминия г/мин	от 1,0 до 6,0
Количество фиксированных температурных режимов, шт	5
Количество порошковых питателей, шт	2
Вес напылительного блока / комплекта в целом, кг	1,3/19,0

Абразивную обработку проводят без использования форсированного температурного режима с применением в качестве абразива оксида алюминия марки К-00-04-16, предназначенного для очистки и струйно-абразивной подготовки поверхности стали и чугуна к нанесению металлических покрытий

3.2 Микродуговое оксидирование

Для обработки ГДН слоя сформированного на образцах, выбрана установка УМДО 100А. Установка представлена на рисунке 8.



Рисунок 8 – Установка УМДО 100А

Технические характеристики установки УМДО 100А представлены в таблице 5.

Таблица 5 – Технические характеристики установки УМДО 100А

Параметр	Значение
Питание установки, В	380,0
Максимальный средний ток анода при линейном характере сопротивления нагрузки и напряжении на нагрузке до 270 В	100,0
Максимальное амплитудное значение напряжения на аноде, U_A , В	630,0
Питание цепи анодирования в режиме: переменного тока переменным напряжением частотой 50 Гц, В	380,0
Питание цепи анодирования в режиме постоянного тока выпрямленным напряжением частотой 100 Гц, В	380,0

Выбранные установки, по техническим характеристикам обеспечивающие получение покрытий с требуемыми толщинами и заданными свойствами.

3.3 Методика микроструктурных исследований

Микроструктурные исследования заключаются в исследовании структуры специально подготовленных образцов (микрошлифов) при увеличениях от 50 до 1500 крат.

Микроанализ проводят с целью определения:

- размеров, количества и типа структурных составляющих;
- связи химического состава, условий производства и термообработки сплава с его микроструктурой и свойствами;
- толщины покрытий.

При проведении исследования требуется подготовка качественных микрошлифов и умение пользоваться оборудованием и приспособлениями, предназначенными для определения микроструктуры и толщины покрытия.

Как правило, выполняют следующие основные операции в процессе подготовки микрошлифов:

- вырезку образцов и подготовку поверхности;
- шлифование;
- полирование;
- травление;
- анализ на металлографическом микроскопе.

Выбор числа образцов, места вырезки и сечения материала, по которому проходит плоскость микрошлифа, определяется целью металлографического исследования, размерами, формой и особенностями структуры изучаемого объекта.

Часто используемые это образцы простой формы следующих (цилиндр или параллелепипед) с диаметром или стороной основания от 12 до 25 мм и высотой от 12 до 16 мм. Образцы не больших размеров (лента, проволока) или сложной конфигурации после вырезки для подготовки шлифов заливают в пластмассы или легкоплавкие сплавы или запрессовку в холодную заливку. Эпоксидные смолы чаще всего используют для холодной заливки. Эпоксидные смолы имеют достаточную твердость, не большую объемную усадку при отверждении и неплохо соединяются с большинством образцов из металла [36].

Обработку шлифа на плоскость производят с помощью наждачного круга. Затем производится шлифовка вручную или на шлифовальных станках. Шлифование осуществляют на 5 номерах наждачной бумаги, поэтапно уменьшая размер абразива. Направление движения образца по наждачной бумаге при смене номера бумаги следует изменять на 90° , а шлифование на одном номере вести до исчезновения рисок от предыдущей шлифовальной бумаги. При смене номера бумаги следует удалять со шлифа частички абразива. После шлифования подготовленный шлиф тщательно промывают в воде, для очистки от остаточного абразива, чтобы исключить попадание на полировальный круг.

При шлифовании мягких металлов в основном шкурку предварительно смачивают в керосине или покрывают парафином (например, при подготовке микрошлифов из меди или алюминия), чтобы уменьшить давление абразивных частиц на поверхность микрошлифов.

Полирование проводят для удаления остаточных мелких рисок, оставшихся после шлифования, и получения близкой к идеальной зеркальной поверхности шлифа. Существует два типа полирования: механическое и электрохимическое полирование.

Механическое полирование проводят на вращающемся круге с полировальным материалом (фетр, сукно, драп), на который непрерывно или периодически в ручном или автоматическом режиме добавляется очень мелкий абразив в виде суспензии разбавленной в воде [36]. Абразивом выступает оксид хрома, оксид алюминия и оксид железа. Стали известны и находят применение алмазные пасты, которые наносятся на специальную ткань или бумагу.

Полирование идет до получения зеркальной поверхности, и шлиф считается подготовленным, когда на поверхности под микроскопом не наблюдаются риски или микроцарапины. После полировки микрошлиф промывают в воде или спирте и просушивают полированную поверхность фильтровальной бумагой.

Электрохимическое полирование основано на использовании процесса анодного растворения металла, который зачастую протекает с образованием блестящей и гладкой поверхности менее распространен, чем механическое полирование. Образец после механического шлифования погружают в качестве анода в электролизную

ванну и выдерживают при заранее известном (напряжении, плотности тока и температуре электролита) определенное время. Катодом является пластинка из нержавеющей стали (12X18H10T, 14X17H2 и др.).

Достоинством метода электрополировки является отсутствие на поверхности шлифа деформированного слоя, который образуется при шлифовании или механическом полировании. Метод предпочтителен для полирования шлифов из мягких материалов или и легко наклепывающихся сплавов. Недостатком метода является чувствительность к неоднородности химического состава, растворение металла вокруг пустот, пор и неметаллических включений, краевые дефекты.

Для выявления микроструктуры подготовленную отполированную поверхность микрошлифа подвергают травлению реактивами, различающимися по своему воздействию на поверхность образца [36].

Под воздействием реактива происходит растворение одних фаз, окисление и проявление других. В результате созданной различной отражающей способности фаз, самих зерен и их границ можно увидеть под микроскопом очертания зерен и различных фаз, определить их взаимное расположение; по цвету, форме и размерам определить присутствующие в сплаве фазы, и выявить микроструктуру сплава.

Качество травления проверяют под микроскопом притом же увеличении, при котором предполагается изучение шлифа. Если поверхность шлифа, видимая под микроскопом, очень светлая, нет четкости контура структуры, то шлиф недотравлен; тогда проводят повторное травление. Если поверхность шлифа темная, с широкими темными границами структурных составляющих, то шлиф перетравлен; тогда его необходимо переполировать с повторным травлением. После окончания травления шлиф промывают проточной водой, спиртом и высушивают прикладыванием фильтровальной бумаги.

Подготовка микрошлифов для микроструктурного анализа проводилась на шлифовально-полировальном станке *Saphir 560*.

Saphir 560 с головой *Rubin 520* представляет собой двухдисковую шлифовально-полировальную машину с шлифовально-полировальной головой последнего инновационного поколения с диаметром рабочего диска диаметром от 200 до 300 мм. Голова *Rubin 520* оборудована автоматическим защитным кожухом. Механизм ре-

гулировки по высоте с пневматической фиксацией и все характеристики базовой комплектации машины *Saphir 560* отвечает самым высоким требованиям. Глубину съема материала может быть задана предварительно с точностью 0,01 мм. Измерение съема материала происходит автоматически. После достижения заданного параметра машина выключается автоматически.

Шлифовально-полировальный станок *Saphir 560* представлен на рисунке 9.



Рисунок 9 – Шлифовально-полировальный станок *Saphir 560*

Технические характеристики шлифовально-полировального станка *Saphir 560* представлены в таблице 6.

Таблица 6 – Технические характеристики шлифовально-полировального станка *Saphir 560*

Параметр	Значение
Рабочие диски, мм	до 300,0
Количество образцов (единичное давление)	до 6,0
Усилие единичного давления, Н	до 100,0
Усилие центрального давления	в зависимости от держателя
Потребляемая мощность, кВт	5,5
Мощность привода (шлифовальный станок), кВт	0,75
Мощность привода (шлифовальная голова), кВт	0,17
Скорость (шлифовка), об/мин	до 600,0
Скорость (голова), об/мин	до 150,0

Анализ подготовленных шлифов проводился на инвертированном микроскопе *AxioVert.A1*. Лабораторный микроскоп *AxioVert.A1* – световой микроскоп инвертированной конструкции, который применяется практически во всех областях промышленной и исследовательской микроскопии. Исследования проводятся с использованием всех основных методов контрастирования, легко переключаясь между наблюдением в светлом и темном поле, в проходящем свете, дифференциально-интерференционным контрастом (ДИК и *C-DIC*), флуоресценцией и поляризационным контрастом, что дает возможность изучать структуру анизотропных материалов, такие, как магний и алюминий. Пятипозиционное кодированное револьверное устройство автоматически распознает используемый объектив, при этом специальный модуль позволяет сохранять и воспроизводить соответствующее значение интенсивности освещения. Инвертированный микроскоп *AxioVert.A1* представлен на рисунке 10.

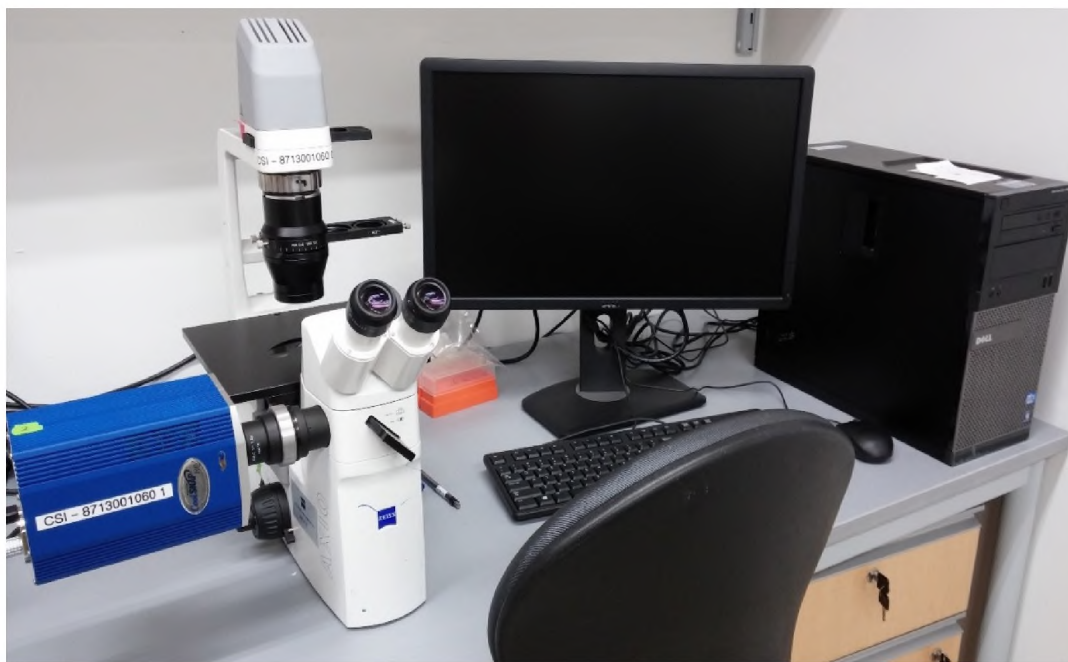


Рисунок 10 – Инвертированный микроскоп *AxioVert.A1*

Технические характеристики представлены в таблице 7.

Таблица 7 – Технические характеристики инвертированного микроскопа *AxioVert.A1*

Параметр	Значение
Увеличение микроскопа, крат	до 1000,0
Увеличение объективов, крат	50,0; 100,0; 200,0; 500,0; 1000,0 (опционально длиннофокусные, флуоресцентные)
Увеличение окуляров, крат / поле зрения, мм	<i>W-PL</i> 10,0/23 ,0
Револьвер для крепления объективов	пяти позиционный <i>H-D, DIC</i> (кодированный)
Осветитель встроенный, В/Вт	Светодиодный 12,0/20,0
Осветитель (опционально) с внешним БП, Вт	<i>HAL</i> 100,0 (галоген) <i>XBO</i> 75,0 (ксенон); <i>HBO</i> 100,0 (ртуть)
Доступные методы контраста	Светлое поле, тёмное поле, поляризация, ДИК, С-ДИК, флуоресценция
Видео выход	Верхнее расположение (требуется оптический адаптер)
Габаритные размеры Г×В×Ш, мм	560,0×355,0×220,0
Масса, кг	10,3

Шлифовально-полировальный станок позволит качественно подготовить шлифы, как в автоматическом режиме, так и в ручном. Инвертированный микроскоп с увеличением от 50 до 1000 крат позволит провести микроструктурный анализ и сохранить его результаты в виде фотографий.

3.4 Метод определения микротвердости

Метод предназначен для оценки твердости очень малых (микроскопических) объемов материалов. Его применяют для измерения твердости мелких деталей, тонкой проволоки или ленты, тонких поверхностных слоев, покрытий и т. д. Важное

назначение – оценка твердости отдельных фаз или структурных составляющих сплавов, а также разницы в твердости отдельных участков этих составляющих [37].

В качестве индентора при измерении микротвердости чаще всего используют алмазную пирамиду Виккерса – правильную четырехгранную алмазную пирамиду с углом при вершине 136° [37].

При разработке данной формы индентора Виккерс отталкивался от условий испытания по методу Бринелля. При вдавливании шарового индентора диаметром D по методу Бринелля диаметр отпечатка колеблется в пределах от $0,25 D$ до $0,5 D$, средний диаметр отпечатка составляет $0,375 D$. Если при среднем диаметре отпечатка к окружности – образующей отпечатка в точках выхода его на поверхность провести касательные, то угол между ними составит именно 136° . Таким образом, угол при вершине алмазной пирамиды обеспечивает подобие условий деформации материала под индентором в методах Виккерса и Бринелля [37]. Это дает возможность сопоставлять результаты испытаний, выполненных различными методами.

По сравнению с методом Бринелля метод Виккерса имеет ряд преимуществ. Метод Виккерса позволяет измерять твердость как мягких, так и твердых материалов. Кроме того, величина твердости не зависит от приложенной нагрузки, что позволяет использовать метод Виккерса при малых нагрузках на индентор, т.е. при измерении микротвердости материалов.

При вдавливании в поверхность алмазная пирамида образует в материале отпечаток пирамидальной формы. Схема определения твердости по Виккерсу представлена на рисунке 11.

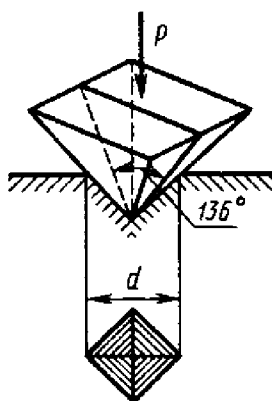


Рисунок 11 – Схема определения твердости по Виккерсу

При измерениях микротвердости нагрузка на индентор составляет от 0,05 до 5 Н, диагональ отпечатка от 7 до 50 мкм. По ГОСТ 9450-86 число микротвердости записывается без указания единицы измерения с указанием нагрузки в кгс или граммах. Если число твердости выражают в МПа, то для него указывают единицу измерения.

Микротвердость массивных образцов измеряют на металлографических шлифах, приготовленных специальным образом. Глубина вдавливания индентора при определении микротвердости составляет несколько микрометров и соизмерима с глубиной получаемого в результате механической шлифовки и полировки наклепанного поверхностного слоя. Поэтому методика удаления этого слоя имеет важное значение.

Наклепанный слой удаляют обычно одним из трех методов: электрополировкой, отжигом готовых шлифов в вакууме или инертной атмосфере и глубоким химическим травлением. При использовании любого метода экспериментально устанавливают режим (время электрополировки или травления, плотность тока и концентрацию реактива, температуру и время отжига и т. д.), при котором полностью снимается наклеп в поверхностном слое образца. Для этого строят зависимость HV от параметра, изменяемого при подборе режима снятия наклепанного слоя. Момент выхода на горизонталь величины HV соответствует оптимальному режиму, который затем используется при подготовке аналогичных образцов.

При измерении микротвердости расстояние между центрами соседних отпечатков должно быть не менее двух длин диагонали большего отпечатка. Таким же должно быть расстояние от центра отпечатка до края образца, длина диагонали отпечатка не более полуторной толщины образца.

Фактически при использовании четырехгранной пирамиды с квадратным отпечатком метод микротвердости это разновидность метода Виккерса и отличается от него только использованием меньших нагрузок и соответственно меньшим размером отпечатка. Поэтому физический смысл числа микротвердости аналогичен HV . Часто наблюдаемые отклонения от равенства чисел микротвердости и твердости по Виккерсу, особенно в области от 0,05 до 0,1 Н, объясняются в основном больши-

ми погрешностями измерения микротвердости. Источники этих погрешностей – вибрации, инструментальные ошибки в измерении длины диагонали отпечатка, неидентичность условий ручного нагружения, искажения структуры поверхностного слоя и др. По мере уменьшения нагрузки все погрешности возрастают [37]. Поэтому не рекомендуется работать с нагрузками, которые дают отпечатки с площадью менее 10 мкм. Использование приставок для автоматического нагружения, всемерное устранение вибраций, тщательная отработка методики приготовления шлифов позволяют свести ошибки в определении числа микротвердости к минимуму.

Как уже отмечалось, главная ценность метода микротвердости – это возможность оценки твердости сверхтонких слоев и отдельных фаз и структурных составляющих, что очень важно при решении многих материаловедческих задач, что нельзя сделать другими методами

Микротвердость слоя сформированного МДО определялась по ГОСТ 9450-76 с нагрузкой 50 г., на автоматическом микротвердомере *Affri DM8*. Микротвердомер *Affri DM8* представлен на рисунке 12.



Рисунок 12 – Автоматический микротвердомер *Affri DM8*

Технические характеристики представлены в таблице 8.

Таблица 8 – Технические характеристики автоматического микротвердомера *Affri DM8*

Параметр	Значение
Нагрузка, мН	9,807; 29,42; 49,03; 98,07; 245,2; 490,3; 980,7; 1961,0; 2942,0; 4903,0; 9807,0; 19614,0
Механизм нагружения	автоматическая подача нагрузки
Скорость подачи, мкм/сек	50,0
Время выдержки нагрузки, секунд	до 99,0
Револьверное устройство	индентор и объектив
Пересчет значений твердости	в соответствии с <i>ASTM (E-140,0)</i> , <i>JIS</i>
Максимальная высота образца, мм	120,0
Максимальная глубина образца, мм	160,0
Соответствие стандартам	<i>JIS B 7734</i> и <i>ASTM E-384</i>
Сертификация	сертифицирован и внесен в Госреестр как средство измерения

Микротвердомер обеспечит проведение замера микротвердости сформированного оксидного слоя, обеспечив достоверные значения с минимальной погрешностью.

3.5 Методика определения адгезионной прочности

Адгезионная прочность является одним из ключевых параметров, определяющих качество нанесенного покрытия. Она зависит от подготовки поверхности подложки, толщины покрытия режимов нанесения покрытия и других.

Одним из распространенных методов является метод испытания на отрыв по ГОСТ Р 52641-2006 [39]. Измеряют адгезию приложением сил, противоположных

поверхности раздела, при этом покрытие отрываю от основного металла. Покртия наносят на подготовленную поверхность торцов двух плоских образцов, затем их покрывают слоем клея холодного отверждения и зажимают в специальном приспособлении. При этом смазанные клеем поверхности соприкасаются, схема испытания представлена на рисунке 13. После застывания клея образец помещают в специальные приспособления, обеспечивающие прочное закрепление образца, предназначенные для разрывной машины и проводят нагружение до разрушения образца, после чего определяют величину прочности сцепления покрытия с подложкой. Во избежание неравномерной нагрузки образца (из-за возможной небольшой несоосности зажимов) рекомендуется применять зажимную головку с шаровым шарниром [39] .

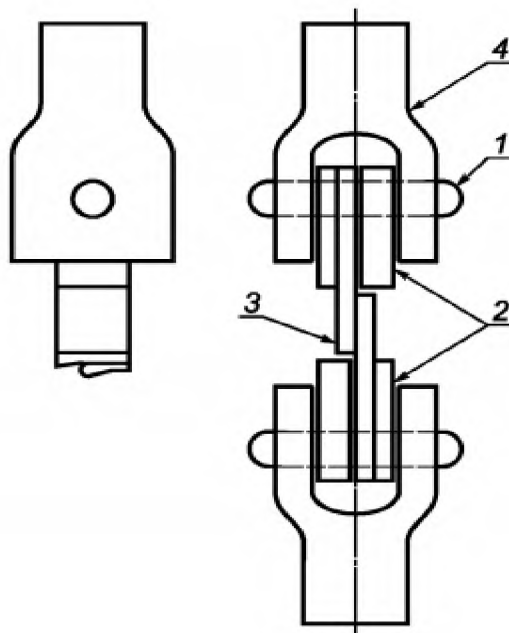


Рисунок 13 – Схема испытания: 1 – осевая шпонка, 2 – разделительная прокладка, 3 – склеенный образец, 4 – оснастка для разрывной машины

Прочность на разрыв определяют в автоматическом режиме, если испытательная машина имеет соответствующее программное обеспечение или по формуле [39]:

$$\sigma = P/S, \quad (1)$$

где P – растягивающая сила, Н;

S – сечение отрыва пленки, мм².

Так же часто применяют метод нанесения сетки царапин. Он заключается в нанесении на поверхность контролируемого покрытия стальным острием от 4 до 6

параллельных линий, доходящих до основного металла, на расстоянии до 3 мм одна от другой и столько же параллельных линий, расположенных перпендикулярно первым. На контролируемой поверхности не должно наблюдаться отслаивания покрытия [39].

Определение адгезионной прочности производилось на универсальной испытательной машине *QUASAR50*. Универсальная испытательная машина *QUASAR50* представлена на рисунке 14.



Рисунок 14 – Испытательная машина *QUASAR50*

Характеристики испытательной машины представлены в таблице 9.

Таблица 9 – Технические характеристики испытательной машины *QUASAR50*

Параметр	Значение
1	2
Нагрузка, кН	50,0
Диапазон скоростей, мм/мин	до 500,0

Продолжение таблицы 9

1	2
Скорость холостого хода, мм/мин	500,0
Расстояние между креплениями захватов, мм	1000,0
Ход траверсы, мм	1000,0
Разрешение перемещения, мкм	0,1
Разрешение по нагрузке, Н	0,25
Расстояние между колоннами, мм	410,0
Точность	класс 0,5 в соответствии со стандартом <i>UNI EN 10002/2</i>
Сеть электропитания, В	220,0
Потребляемая мощность, Вт	650,0
Вес машины без аксессуаров, кг	270,0

Рассмотренные методики микроструктурного анализа, определения микро-твердости и адгезионной прочности в комплексе с выбранным оборудованием обеспечат получение максимально точных результатов.

4. Экспериментальная часть

4.1 Подготовка образцов

Для ГДН слоя выбраны образцы из углеродистой конструкционной стали Ст.3. Выбранные образцы представлены на рисунке 15.

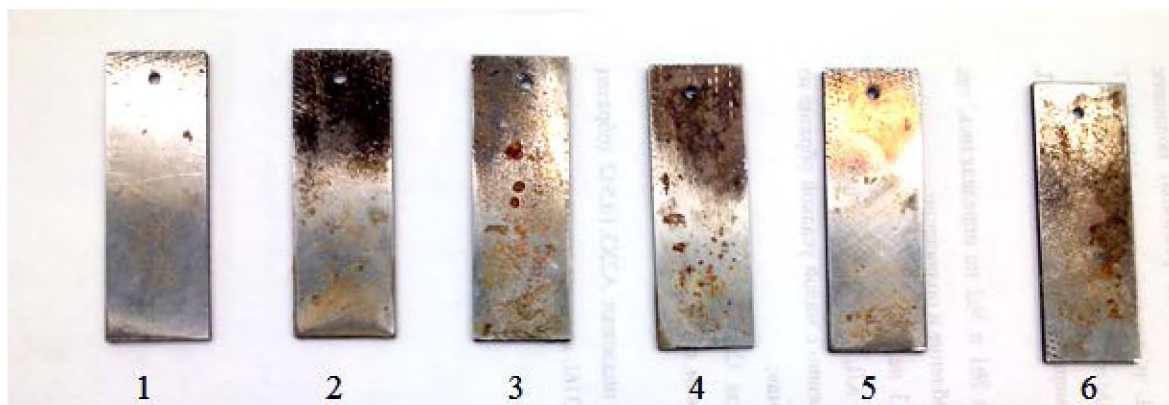


Рисунок 15 – Выбранные образцы из стали Ст.3, по порядку с 1 по 6

Предварительно все образцы прошли струйно-абразивную обработку на установке «ДИМЕТ 403» с применением в качестве абразива оксида алюминия марки К-00-04-16.

Образцы из стали Ст.3 после струйно-абразивной обработки представлены на рисунке 16.



Рисунок 16 – Образцы из стали Ст.3 после струйно-абразивной обработки, по порядку с 1 по 6

4.2 Выбор материала и анализ толщины покрытия сформированного газодинамическим напылением

Материалы, на основе алюминия применяемые в технологии ГДН приведены в таблице 10.

Таблица 10 – Материалы, на основе алюминия применяемые в технологии ГДН [37].

Химический состав	Марка материала	Назначение покрытий
Алюминий Оксид алюминия	A-30-01	герметизация течей в металлических трубках, радиаторах, конденсаторах, теплообменниках и т. п., в том числе герметизация течей в сварных швах, ремонт коррозионных и механических повреждений. Герметизация трещин, промоин и др. дефектов в алюминиевых, стальных и чугунных деталях
Алюминий Цинк	A-80-13	восстановление геометрических размеров деталей. Исправление дефектов в изделиях из алюминия и его сплавов Восстановление посадочных мест подшипников в алюминиевых, стальных и чугунных деталях
Алюминий Карбид кремния	AS-41	заполнение дефектов в алюминиевых, стальных и чугунных корпусных деталях двигателя

По литературным данным [41] в процессе обработки МДО покрытий сформированных порошками марок A80-13 и AS-41 процесс протекает не стабильно с периодическим прерыванием, покрытия имеют высокую пористость и неравномерное формирование покрытия. С учетом этого с технологической точки зрения для формирования ГДН слоя, выбран порошок марки A-30-01.

Нанесение порошка марки A-30-01 на предварительно подготовленные образцы проводилось на установке для ГДН «ДИМЕТ 403», на режиме 3, что соответст-

вует температуре от 130 до 150 °С и расходу от 15 до 25 г/мин. На образцах сформирован ГДН слой толщиной от 90 до 100 мкм

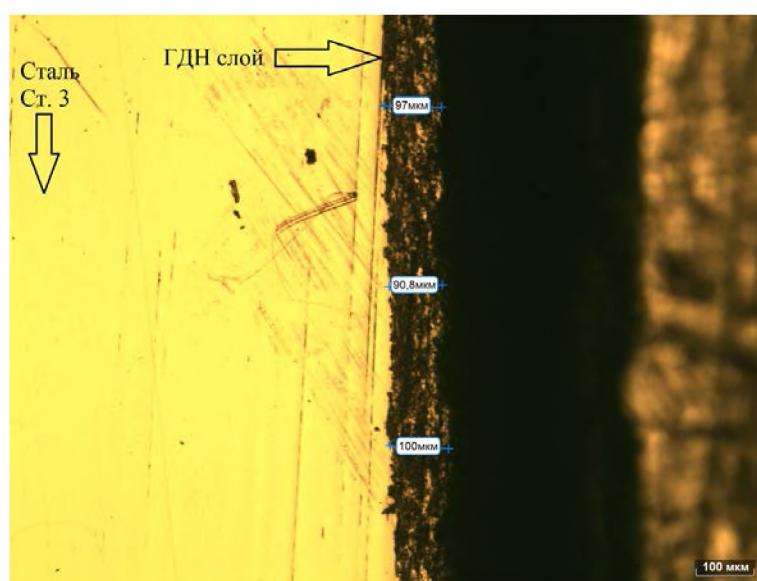
Образцы с ГДН слоем представлены на рисунке 17.



Рисунок 17 – Образцы с покрытием ГДН от 90 до 100 мкм, по порядку с 1 по 6

Анализ толщины нанесенного ГДН слоя проводился металлографическим методом, на инвертированном микроскопе *AxioVert.A1*.

Результаты исследований представлены на рисунке 18.



×200

Рисунок 18 – Толщина ГДН слоя алюминия марки А-30-01

Видна четкая граница основного металла и нанесенного слоя на основе алюминия. Определенная толщина покрытия позволяет сделать вывод о том, что выбран правильный режим для напыления покрытия.

4.3 Выбор электролита для микродугового оксидирования

Применяемые в МДО электролиты, формируемые в них толщины и назначения покрытий, представлены в таблице 11.

Таблица 11 – Применяемые в МДО электролиты [42]

Компонент /содержание г/л H ₂ O	Толщина формируемого покрытия, мкм	Назначение покрытия
1	2	3
Гидроксид калия / 2,0...8,0	до 60,0	Повышение износостойкости, защита от коррозии
Натриевое жидкое стекло / 180,0...200,0; гидроксид калия / 74,0...84,0	до 50,0	Защита от термического воздействия
Натриевое жидкое стекло / 10,0...30,0; гидроксид натрия / 4,0...6,0	до 150,0	Повышение износостойкости, защита от коррозии, упрочнение
Гидроксид натрия / 15,0...30,0; натриевое жидкое стекло / 80,0...120,0; оксид алюминия / 10,0...20,0	до 200,0	Защита от термического воздействия
Гидроксид калия / 2,0...3,0; натриевое жидкое стекло / 8,0...10,0; пероксид водорода / 2,5...10,0	до 130,0	Повышение износостойкости

Продолжение таблицы 11

1	2	3
Алюминат натрия / 25,0...5,0	до 30,0	Защита от коррозии и термического воздействия
Натрий фосфорно-молибденовокислый / 10,0...100,0	до 20,0	Защита от коррозии
Концентрированная серная кислота / 50,0...60,0	до 50,0	Упрочнение, защита от коррозии

Выбран электролит с составом натриевое жидкое стекло 20 г/л, гидроксид натрия 5 г/л, обеспечивающий стабильность процесса МДО и требуемых свойств формируемых покрытий.

4.4 Выбор режимов микродугового оксидирования

Для отработки режимов МДО выбраны пластины из алюминия марки А7 с такими же размерами, как и у образцов с напыленным ГДН слоем. Образцы для отработки режимов МДО представлены на рисунке 19.



Рисунок 19 – Образцы для отработки режимов МДО из алюминия марки А7, по порядку с 1 по 6

МДО на образцах из алюминия марки А7 проводилось на установке УМДО 100 А. По режимам указанным в таблице 12 с использованием выбранного электролита.

Таблица 12 – Режимы МДО

Параметр	Значение					
№ образца	1	2	3	4	5	6
Плотность тока, А/Дм ²	8,0		12,0		16,0	
Род тока	Пост.	Перем.	Пост.	Перем.	Пост.	Перем.
Время процесса, мин	30					
Сформированная толщина, мкм	20,0...30,0		65,0...75,0	105,0...110,0	60,0...90,0	75,0...125,0

Для МДО образцов из стали Ст.3 с ГДН слоем выбран режим на переменном токе с плотностью 12 А/дм², так как на этом режиме сформировано равномерное оксидное покрытие с минимальным отклонением по толщине.

4.5 Микроструктура образцов после микродугового оксидирования

Так как покрытие нанесено на одну сторону образца, перед упрочнением МДО необходима изоляция непокрытых сторон с целью предотвращения пробоя по подложке. Для изоляции применялся электроизоляционный лак марки БТ 99 по ГОСТ 8017-74 [45] в два слоя толщиной от 100 до 120 мкм каждый. Технические характеристики лака представлены в таблице 13.

Таблица 13 – Технические характеристики лака БТ 99 [45]

Параметр	Значение
1	2
Условная вязкость по ВЗ-4 при температуре 20,0±0,5 °С, не менее	60,0
Время высыхания пленки до степени 3 при температуре 20,0±0,5 °С, ч, не более	24,0

Продолжение таблицы 13

1	2
Твердость пленки, усл. ед., не менее	0,15
Электрическая прочность пленки при температуре $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, кВ/мм, не менее	55,0,
Электрическая прочность пленки после действия воды в течение 24 ч при температуре $(20,0 \pm 0,5)^\circ\text{C}$, кВ/мм, не менее	20,0

Покрытые электроизоляционным лаком образцы представлены на рисунке 20.



Рисунок 20 – Образцы, покрытые электроизоляционным лаком БТ99

МДО образцов проходило на установке УМДО 100А по выбранному режиму.

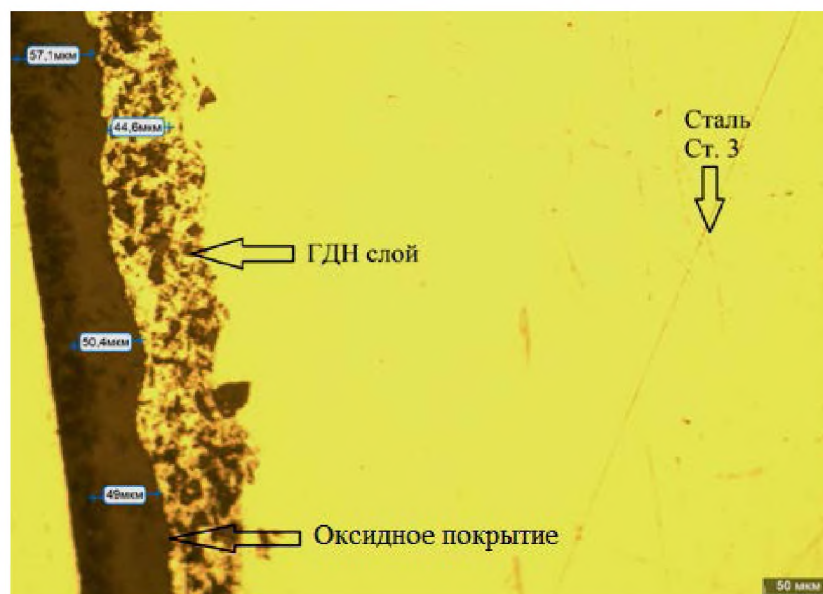
Исследования макро и микроструктур проводились на инвертированном микроскопе *AxioVert.A1*

Результаты исследований представлены на рисунках 21 и 22.



×40

Рисунок 21 – макроструктура поверхности образцов с покрытием от 90 до 100 мкм



×200

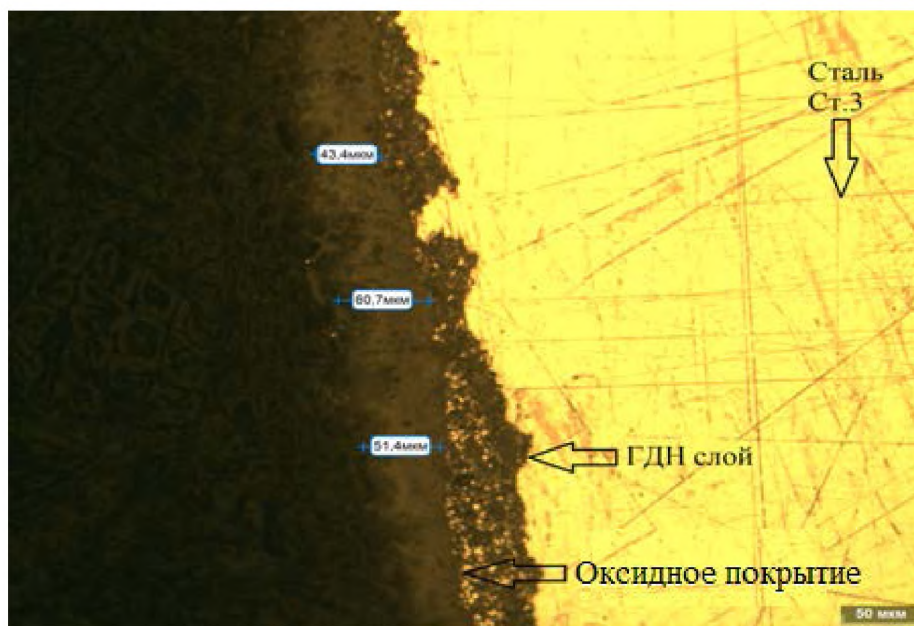
Рисунок 22 – Микроструктура образцов после МДО с покрытием от 90 до 100 мкм

Переход в оксидное покрытие ГДН слоя толщиной от 90 до 100 мкм после обработки МДО составил от 49 до 57 мкм. Так же были подготовлены образцы с толщинами ГДН слоя от 75 до 80 мкм и от 50 до 60 мкм. МДО подготовленных образцов проходило по выбранным режимам. Результаты микроструктурных исследований образцов после МДО представлены на рисунках с 23 по 26.



×40

Рисунок 23 – Макроструктура поверхности образцов с покрытием от 75 до 80 мкм



×200

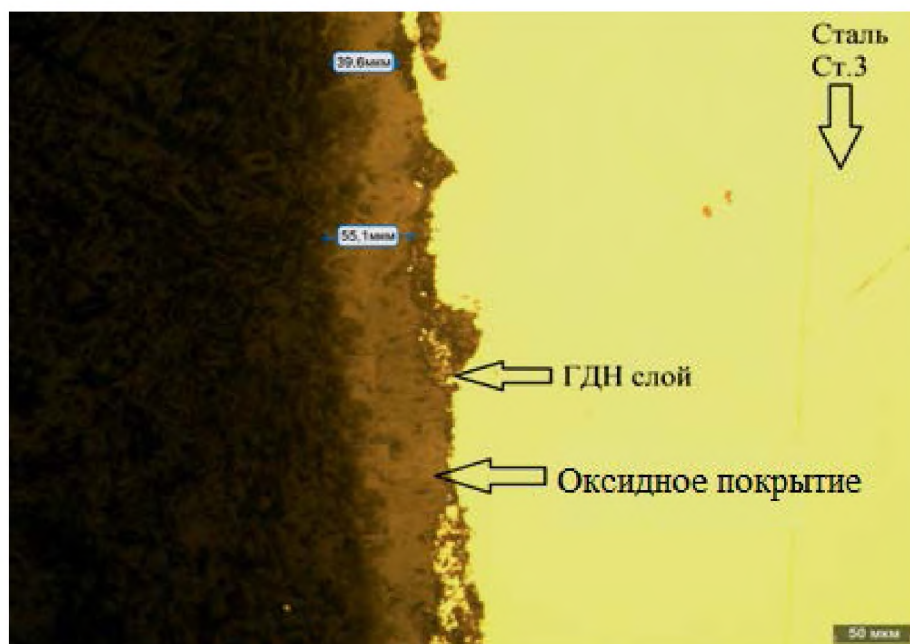
Рисунок 24 – Микроструктура образцов после МДО с покрытием от 75 до 80 мкм

Переход в оксидное покрытие ГДН слоя толщиной от 75 до 80 мкм после обработки МДО в оксидное покрытие составил от 43 до 60 мкм.



×40

Рисунок 25 – Макроструктура поверхности образцов с покрытием от 75 до 80 мкм



×200

Рисунок 26 – Микроструктура образцов после МДО с покрытием от 50 до 60 мкм

Переход в оксидное покрытие ГДН слоя толщиной от 50 до 60 мкм после обработки МДО составил от 40 до 55 мкм. Наблюдаются участки с полным переходом в оксидное покрытие.

Полного перехода ГДН слоя образцов не произошло и формирование МДО покрытия по толщине не равномерно, вследствие присутствия оксида алюминия, в исходном материале для напыления покрытия, который в процессе обработки МДО на определенном этапе, обладает высоким пробивным напряжением и становится электроизоляционным слоем. В результате чего процесс формирования покрытия прекращается. Для полного перехода ГДН слоя в покрытие необходима корректировка режимов МДО.

4.6 Микротвердость покрытия

Микротвердость определялась в соответствии с ГОСТ 9450-76 [46] на автоматическом микротвердомере *Affri DM8* с нагрузкой 50 г.

Результаты измерений микротвердости представлены в таблице 14.

Таблица 14 – Результаты измерений микротвердости

Толщина покрытия образцов, мкм	Среднее значение измерений
50,0...60,0	1100,0 HV_{005}
75,0...80,0	1115,0 HV_{005}
90,0...100,0	1109,0 HV_{005}

Микротвердость всех оксидных покрытий сформированных на образцах согласуется с литературными данными [28] для покрытий полученных МДО в выбранном электролите.

4.7 Определение адгезионной прочности

Для проведения испытаний образцы после обработки МДО склеивались клеем ВК9 в соответствии со схемой испытаний ГОСТ Р 52641-2006 при температуре 60°C, в течении 60 минут с приложенным давлением 0,01 МПа. Испытания проводились через 24 часа после склеивания образцов. Технические характеристики клея ВК9 в соответствии с ТУ 1-595-14-842-2004 [47] представлены в таблице 15.

Таблица 15 – Технические характеристики клея ВК9 в соответствии с ТУ 1-595-14-842-2004 [47]

Параметр	Значение
Внешний вид	Однородная вязкотекучая масса от серого до белого цвета без посторонних включений
Жизнеспособность, ч	2,5
Прочность клеевого соединения при сдвиге, кгс/мм ²	не менее 160,0

Испытания проводились на универсальной испытательной машине *QUASAR50*. Универсальная испытательная машина *QUASAR50*.

Общий вид образцов после испытаний представлен на рисунке 27.



Рисунок 27 – Образцы после испытаний. 1 и 2 образец с покрытием от 50 до 60 мкм; 3 и 4 образец с покрытием от 75 до 80 мкм; 5 и 6 образец с покрытием от 90 до 100 мкм

ПО рисунку 27 видно, что разрушение произошло по месту склеивания без отслаивания МДО покрытия.

Значения максимальной нагрузки, в сравнении с максимальной нагрузкой для клея ВК9 представлены в таблице 16.

Таблица 16 – Значения максимальной нагрузки, в сравнении с максимальной нагрузкой для клея ВК9

Толщина покрытия образцов, мкм	Среднее значение нагрузки, МПа	Нагрузка для клея по ТУ 1-595-14-842-2004, МПа
50,0...60,0	346,0	Не менее 160,0
75,0...80,0	350,0	
90,0...100,0	352,0	

Адгезионная прочность покрытия превышает значение нагрузки 160 МПа для клея ВК9, и составляет от 346 до 352 МПа.

Заключение

В ходе анализа состояния вопроса и патентного обзора установлено, что теоретические сведения о процессах МДО и ГДН достаточно хорошо изучены и широко применяются в машиностроении, приборостроении, авиастроении и других отраслях в которых требуется восстановление и упрочнение ответственных деталей и узлов; перспективным, ранее широко не применимым способом восстановления и упрочнения деталей является комбинированная технология ГДН с последующей обработкой МДО, которая позволяет увеличить эксплуатационные характеристики покрытия, полученного ГДН в 4-8 раз; большее число патентов принадлежит научно-исследовательским институтам. Разработки успешно применяются в производстве, этому свидетельствуют заказы, на изготовление оборудования и разработку технологий получения покрытий, от крупных машиностроительных, судостроительных, приборостроительных заводов и МИНПРОМТОРГА России.

ГДН применяют для восстановления изношенных поверхностей, для устранения дефектов литья, восстановления головок блока цилиндров. Материал, применяемый в ГДН разнообразен, но с учетом последующего МДО подвергаются материалы вентильной группы, то становится возможным нанесение покрытий только на основе алюминия. Проанализированы теоретические и технологические особенности процессов ГДН и МДО.

Проанализированы условия и особенности протекания процессов, применяемые материалы, принципиальные схемы установок для ГДН и МДО, преимущества и недостатки технологий, характеристики и свойства формируемых покрытий каждым из методов и области применения.

Благодаря универсальности и высокому качеству покрытий получаемых ГДН и МДО, эти технологии нашли применение в самых различных областях производства, таких как медицина, двигателестроение и других.

Рассмотренные методики микроструктурного анализа, определения микротвердости и определения адгезионной прочности в комплексе с выбранным оборудованием обеспечат получение максимально точных и достоверных результатов при определении механических свойств покрытий.

Исходя из данных представленных в литературе, для ГДН слоя выбран порошок марки А-30-01, так как в процессе обработки МДО покрытий сформированных порошками марок А80-13 и АS-41 процесс протекает не стабильно с периодическим прерыванием, покрытия имеют высокую пористость и неравномерное формирование покрытия.

Выбран электролит с составом натриевое жидкое стекло 20 г/л с добавлением гидроксида натрия 5 г/л, обеспечивающий стабильность процесса МДО и требуемых свойств формируемых покрытий.

Отработаны режимы МДО на образцах из А7, с плотностью тока от 8 до 16 А/Дм² на постоянном и переменном токе. Для МДО образцов из конструкционной углеродистой стали Ст.3 с покрытием алюминия марки А-30-01 выбран режим на переменном токе с плотностью 12 А/Дм², так как на этом режиме сформировано равномерное оксидное покрытие с минимальным отклонением по толщине.

Микроструктурный анализ образцов после МДО показал, что ГДН слой толщиной от 90 до 100 мкм перешел в оксидное покрытие толщиной от 49 до 57 мкм, что составляет около 50% от напыленного слоя. ГДН слой толщиной от 75 до 80 мкм после МДО перешел в оксидное покрытие толщиной от 43 до 60 мкм, что составляет около 80% от напыленного слоя. ГДН слой толщиной от 50 до 60 мкм после МДО перешел в оксидное покрытие толщиной от 40 до 55 мкм, что составляет около 90% от напыленного слоя.

Можно сделать вывод, о том, что выбранные режимы МДО целесообразно применять для ГДН слоя толщинами от 50 до 60 мкм.

Полного перехода напыленного в покрытие не произошло и формирование МДО покрытия по толщине не равномерно, вследствие присутствия оксида алюминия, в исходном материале для напыления покрытия, который в процессе обработки МДО на определенном этапе, обладает высоким пробивным напряжением и становится электроизоляционным слоем. В результате чего процесс формирования покрытия прекращается. Для создания условий полного перехода напыленного слоя в покрытие необходима корректировка режимов МДО.

Микротвердость всех оксидных покрытий сформированных на образцах является удовлетворительной и составляет от 1110 до 1115 HV_{005} .

Во время испытаний по определению адгезионной прочности разрушение произошло по месту клеевого соединения без отслаивания покрытия. Значение нагрузки превышает значение нагрузки для клея ВК9 и составляет от 346 до 352 МПа.

Значения микротвердости и адгезионной прочности согласуются с литературными данными для покрытий, полученных МДО в выбранном электролите.

Библиографический список

1. **Суминов, И.В. Микродуговое оксидирование** [Текст]: учеб. для вузов / И.В. Суминов. - М.: Экомет, 2015. - 368 с.
2. **Шандров, Б.Е. Е. Основы технологии микродугового оксидирования** [Текст]: учеб. для вузов / Б.Е. Шандров, А.А. Морозов, А. В. Жуковский. - М: Альянс, 2011. - 275 с.
3. **Малышев, В.Н. Этапы микродугового оксидирования** [Текст]: учеб. для вузов / В.Н. Малышев. - М.: Академия, 2010. - 368 с.
4. **Новиков, А.Н. Долговечность электролита при формировании МДО - покрытий** [Текст] / А.Н. Новиков, В.В. Жуков // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2016. - №9. - С. 31-32.
5. **Новиков, А.Н. Упрочнение восстановленных головок блоков цилиндров из алюминиевых сплавов микродуговым оксидированием** [Текст] / А.Н. Новиков, В.В. Жуков // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2016. - №10. - С. 38-42.
6. **Новиков, А.Н. Пористость МДО - покрытий на восстановленных поверхностях деталей из алюминиевых сплавов** [Текст] / А.Н. Новиков, В.В. Жуков // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2017. - №10. - С.20-32.
7. **Москвитин, А.П. Применение газодинамического напыления при ремонте нефтегазового оборудования** [Текст] / А.П. Москвитин // Оборудование и технологии для нефтегазового комплекса. - 2017. - №1. - С. 45-49.
8. **Алхимов, А.П. Газодинамическое напыление. Теория и практика** [Текст]: учеб. для вузов / А.П. Алхимов. - М.: Физматлит, 2010. - 536 с.
9. **Современные технологии восстановления и упрочнения** [Текст]: учеб-метод, пособие для вузов / А.А. Кузнецов [и др.]. - Самара: Изд-во Самарского гос. ун-та, 2013. – 88 с.
10. **Гурин, М.Н. Совершенствование технологии получения сегнетоэлектрических покрытий газодинамическим напылением** [Текст] / М.Н. Гурин // Технические науки. - 2011. - №4. - С. 150-152.

11. Электролит для получения черного керамического покрытия на вентильных металлах и их сплавах, способ его получения и покрытие, полученное данным способом [Текст]: пат. 2285066 Рос. Федерация: МПК *C25D 11/02*/ Мамаев А.И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А. И. - № 20161189552/02; заявл. 04.08.16; опубл 20.10.16, Бюл. № 28 (II ч.). - 5 с: ил.

12. Способ получения покрытий на деталях из металлов и сплавов в режиме компрессионного микродугового оксидирования и устройство для его осуществления [Текст]: пат. Рос. Федерация: МПК *C25D11/02*/ Мамаев А.И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А. И - № 2016119559/02; заявл. 08.11.16; опубл 20.02.17, Бюл. № 13 (II ч.). - 3 с: ил

13. Устройство для нанесения покрытия микродуговым оксидированием вентильных металлов и сплавов [Текст]: пат. 2413040.Рос. Федерация: МПК *C25D11/02*/ Мамаев А.И.; заявитель и патентообладатель Мамаев А. И - № 2014135525/02; заявл. 01.11.14; опубл 28.02.15, Бюл. № 7 (II ч.). - 9 с: ил.

14. Способ получения композиционных покрытий на сплавах вентильных металлов [Текст]: пат. 2527110 Рос. Федерация: МПК *C25D19/02*/ Малышев В.Н.; заявитель и патентообладатель Малышев В.Н. - № 20141147249/02; заявл. 01.07.14; опубл 28.05.15, Бюл. № 24 (II ч.). - 19 с: ил.

15. Способ получения толстослойных износостойких покрытий методом микродугового оксидирования [Текст]: пат. 2527110 Рос. Федерация: МПК *C25D17/02*/ Бутусов И.А.; заявитель и патентообладатель Бутусов И.А. - № 2015149233/02; заявл. 01.07.14; опубл 21.12.14, Бюл. № 4 (II ч.). - 6 с: ил.

16. Способ оксидирования титанового сплава для антифрикционной наплавки [Текст]: пат. 2367728 Рос. Федерация: МПК *C25D17/02*/ Ушаков И.С.; заявитель и патентообладатель Ушаков И.С. - № 2014108913/02; заявл. 05.07.13; опубл 21.12.13, Бюл. № 4 (II ч.). - 7 с: ил.

17. Устройство для микродугового оксидирования металлов и их сплавов [Текст]: пат. 2252276 Рос. Федерация: МПК *C25D17/02*/ Кузнецов Ю.А.; заявитель и патентообладатель Кузнецов Ю.А. - № 2015147205/02; заявл. 05.09.14; опубл 21.01.15, Бюл. № 4 (II ч.). - 11 с: ил.

18. Биоактивное покрытие на имплантате из титана и способ его получения [Текст]: пат. 2385740 Рос. Федерация: МПК C25D17/02/ Легостаев Е.В.; заявитель и патентообладатель Легостаев Е.В. - № 2011137320/02; заявл. 11.02.11; опубл 21.10.11, Бюл. № 9 (I ч.). - 10 с: ил.

19. Способ получения износостойких покрытий [Текст]: пат. 2357896 Рос. Федерация: МПК C25D19/02/ Серебровский В.И.; заявитель и патентообладатель Серебровский В.И. - № 2014100102/02; заявл. 05.02.14; опубл 21.08.14, Бюл. № 9 (I ч.). - 24 с: ил.

20. Способ восстановления деталей из алюминия и его сплавов [Текст]: пат. 2427457 Рос. Федерация: МПК C25D19/02/ Лебедев А.Т.; заявитель и патентообладатель Лебедев А.Т. - № 2011147524/02; заявл. 12.01.11; опубл 13.08.11, Бюл. № 18 (I ч.). - 4 с: ил.

21. Способ газодинамического напыления [Текст]: пат. 2394940 Рос. Федерация: МПК C25D17/02/ Енсен Е.Д.; заявитель и патентообладатель Енсен Е.Д. - № 2012132888/02; заявл. 27.01.12; опубл 13.05.13, Бюл. № 18 (I ч.). - 14 с: ил.

22. Износо-коррозионно-стойкий сплав на основе алюминия для наноструктурированных покрытий [Текст]: пат. 2413024 Рос. Федерация: МПК C23C24/04/ Геращенко Д.А.; заявитель и патентообладатель Геращенко Д.А. - № 201414256/02; заявл. 18.02.14; опубл 13.08.11, Бюл. № 16 (II ч.). - 14 с: ил.

23. Способ получения износостойкого композиционного наноструктурированного покрытия [Текст]: пат. 2439198 Рос. Федерация: МПК C23C30/04/ Земляницын Е.Ю.; заявитель и патентообладатель Земляницын Е.Ю. - № 20158138721/02; заявл. 27.01.15; опубл 13.08.15, Бюл. № 26 (II ч.). - 24 с: ил.

24. Способ получения медного покрытия на керамической поверхности газодинамическим напылением [Текст]: пат. 2506345 Рос. Федерация: МПК C23C24/04/ Федоров В.Е.; заявитель и патентообладатель Федоров В.Е. - № 20148156972; заявл. 30.01.14; опубл 23.08.14, Бюл. № 26 (II ч.). - 19 с: ил.

25. Износостойкий сплав на основе никеля для нанесения износо- и коррозионно-стойких покрытий на конструкционные элементы микроплазменным или сверхзвуковым газодинамическим напылением [Текст]:

пат. 2476616 Рос. Федерация: МПК C23C24/04/ Бобкова Т.И.; заявитель и патентообладатель Бобкова Т.И. - № 20151153902/02; заявл. 18.02.15; опубл 13.08.15, Бюл. № 1 (II ч.). - 5 с: ил.

26. Портативное устройство для газодинамического напыления покрытий [Текст]: пат. 2257423 Рос. Федерация: МПК C23C24/04/ Каширин А.И.; заявитель и патентообладатель Каширин А.И. - № 20160151975/02; заявл. 18.03.16; опубл 01.08.16, Бюл. № 5 (II ч.). - 34 с: ил.

27. Черненко, В.И. Получение покрытий анодно-искровым электролизом [Текст]: учеб. для вузов / В.И. Черненко - М.: Химия, 2011. - 128 с.

28. Марков, Г.А. Микродуговые и дуговые методы нанесения защитных покрытий избирательного переноса и создания износостойких покрытий [Текст] / Г.А. Марков // Ремонт, восстановление, модернизация. - 2015. - №11. - С.54-64.

29. Марков, Г.А. Стадийность в анодно-катодных микроплазменных процессах [Текст] / Г.А. Марков // Электрохимия. - 2016. - №25. - С.59-74.

30. Снежко, Л.А. Импульсный режим для получения силикатных покрытий в искровом разряде [Текст] / Л.А. Снежко // Защита металлов. - 2014. - №3. - С.36-37.

31. Снежко, Л.А. Получение анодных покрытий в условиях искрового разряда и механизм их образования [Текст] / Л.А. Снежко // Защита металлов. - 2014. - №6. - С.3-12.

32. Прогрессивные импульсные и переменнo-токовые режимы электролиза [Текст]: учеб-метод, пособие для вузов / В.И. Черненко [и др.]. - Самара: Изд-во Самарского гос. ун-та, 2015. - 76 с.

33. Снежко, Л.А. Рост оксида алюминия в растворах силиката натрия в области предпробойных напряжений [Текст] / Л.А. Снежко // Защита металлов. - 2015. - №10. - С.13-19.

34. Снежко, Л.А. Анодно-искровое осаждение силикатов на переменном токе [Текст] / Л.А. Снежко // Защита металлов. - 2015. - №11. - С.15-29.

35. **Гордиенко, П.С. Определение параметров процесса микродугового оксидирования по вольт-амперным характеристикам [Текст] / П.С. Гордиенко // Обработка металлов. - 2011. - №10. - С.25-29.**
36. **Геллер, Ю.А Материаловедение [Текст]: учеб. для вузов / Ю.А Геллер. - М.: Наука, 2009. - 456 с.**
37. **Григорович, В.К. Твердость и микротвердость металлов [Текст]: учеб. для вузов / В.К. Григорович - М.: Наука, 2006. - 230 с.**
38. **Аверьянов, Е.Е. Анодирование [Текст]: учеб. для вузов / Е.Е. Аверьянов - М.: Машиностроение, 2016. - 239 с.**
39. **Имплантаты для хирургии. Стандартный метод испытаний для проверки на сдвиг фосфатно-кальциевых и металлических покрытий [Текст]: ГОСТ Р 52641-2006. Введ. 2006-01-01. М: Изд-во стандартов, 2006. - II, 28 с.: ил.**
40. **Кузнецов, Ю.А. Износостойкость покрытий при микродуговом оксидировании алюминиевых сплавов [Текст] / Ю.А. Кузнецов // Обработка металлов. - 2011. - №10. - С.25-29.**
41. **Малышев, В.П. Особенности строения и свойства покрытий, наносимых методом микродугового оксидирования [Текст] / В.П. Малышев // Химическое и нефтяное машиностроение. - 2014. - №1. - С.11-17.**
42. **Севостьянов, А.Л Восстановление и упрочнение микродуговым оксидированием [Текст] / А.Л. Севостьянов // Развитие технологий упрочнения. - 2017. - №5. - С.13-18.**
43. **Рыкалин, Н.Н. Физико-механические характеристики упрочненного поверхностного слоя на сплавах алюминия, получаемого при микродуговом оксидировании [Текст] / В.А. Федоров // Физика и химия обработки материалов. - 2017. - №4. - С.57-62.**
44. **Рыкалин, Н.Н. Образование прочного сцепления при напылении порошком и металлизации [Текст] / Н.Н. Рыкалин // Физика и химия обработки материалов. - 2017. - №8. - С.59-71.**
45. **ЛАК БТ-99. Технические условия [Текст]: ГОСТ 8017-74. Введ. 1974-04-16. М: Изд-во стандартов, 1974. - II, 38 с.: ил.**

46. Измерение микротвердости вдавливанием алмазных наконечников

[Текст]: ГОСТ 9450-86. Введ. 1986-02-18. М: Изд-во стандартов, 1986. - II, 18 с.: ил.

47. Клей ВК9 [Текст]: ТУ 1-595-14-842-2004. Введ. 2004-02-18. М: Изд-во

стандартов, 2004. - II, 17 с.: ил.

«ПЕНЗЕНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»
ФАКУЛЬТЕТ МАШИНОСТРОЕНИЯ И ТРАНСПОРТА
КАФЕДРА «СВАРОЧНОЕ, ЛИТЕЙНОЕ ПРОИЗВОДСТВО И МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ»

Магистерская диссертация на тему:

«Исследование структуры и свойств
композиционных материалов, полученных
комбинированной технологией газодинамического
напыления и микродугового оксидирования»

Направление подготовки – 22.04.01 - Материаловедение и технологии материалов

Выполнил: ст. гр. 16МТм1

Егоршин П.Е.

Руководитель: к.т.н., доцент

Чугунов С.Н.

Актуальность работы

Для изготовления различных деталей, механизмов и конструкций в машиностроении используются конструкционные стали. Эти материалы имеют ограниченные физико-механические и эксплуатационные характеристики. Кроме того часто возникает необходимость в восстановлении изношенных поверхностей.

В настоящее время известно большое количество традиционных методов повышения эксплуатационных характеристик сталей, однако им характерны недостатки такие как:

- трудоемкость и энергоемкость процесса;
- сложность нанесения покрытий на труднодоступные поверхности;
- высокая стоимость расходных материалов;
- требуется тщательная подготовка поверхности перед нанесением покрытия.

Таких недостатков лишена технология микродугового оксидирования. С ее помощью возможно получение покрытий с высокой твердостью, коррозионной стойкостью и износостойкостью. Но обработке подвергаются лишь металлы вентильной группы. Возможным техническим решением данного ограничения является нанесение промежуточного слоя методом газодинамического напыления.

Газодинамическим напылением возможно формирование слоя из материала вентильной группы на поверхности конструкционных углеродистых сталей, а последующее микродуговое оксидирование придаст сформированному слою требуемые эксплуатационные характеристики.

Цели и задачи магистерской диссертации

Цель работы: Получение образцов с оксидным покрытием на основе конструкционных углеродистых сталей комбинированной технологией газодинамического напыления и микродугового оксидирования, исследование их структуры и свойств.

Задачи:

- 1) Выбрать материал для газодинамического напыления с учетом возможности последующего микродугового оксидирования;
- 2) Выбрать электролит, отработать режимы микродугового оксидирования, выбрать режим для проведения эксперимента, с учетом формирования равномерного покрытия и минимального отклонения по толщине на образцах;
- 3) Выбрать методики и оборудование для проведения исследований;
- 4) Получить образцы из конструкционной углеродистой стали Ст.3 с оксидным покрытием комбинированной технологией ;
- 5) Провести исследование микроструктуры, микротвердости и адгезионной прочности полученных оксидных покрытий.

Выбор материала для газодинамического напыления

Химический состав	Марка материала	Назначение покрытий
Алюминий, Оксид алюминия	A-30-01	Герметизация течей в металлических трубках, радиаторах, конденсорах, теплообменниках и т. п., в том числе герметизация течей в сварных швах, ремонт коррозионных и механических повреждений. Герметизация трещин, промоин и др. дефектов в алюминиевых, стальных и чугунных деталях.
Алюминий, Цинк	A-80-13	Восстановление геометрических размеров деталей. Исправление дефектов в изделиях из алюминия и его сплавов Восстановление посадочных мест подшипников в алюминиевых,
Алюминий, Карбид кремния	AS-41	Заполнение дефектов в алюминиевых, стальных и чугунных корпусных деталях двигателя.

Выбор электролита для микродугового оксидирования

Компонент /содержание г/л H ₂ O	Толщина формируемого покрытия, мкм	Назначение покрытия
Гидроксид калия / 2...8	до 60	Повышение износостойкости, защита от коррозии
Натриевое жидкое стекло / от 180 до 200, гидроксид калия / от 74 до 84	до 50	Защита от термического воздействия
Натриевое жидкое стекло / от 10 до 30, гидроксид натрия / от 4 до 6	до 150	Повышение износостойкости, защита от коррозии, упрочнение
Гидроксид натрия / от 15 до 30, натриевое жидкое стекло / от 80 до 120, оксид алюминия / от 10 до 20	до 200	Защита от термического воздействия
Гидроксид калия / от 2 до 3, натриевое жидкое стекло / от 8 до 10, пероксид водорода / от 2,5 до 10	до 130	Повышение износостойкости
Алюминат натрия / от 25 до 50	до 300	Защита от коррозии и термического воздействия
Натрий фосфорно-молибде-новокислый / от 10 до 100	до 20	Защита от коррозии
Концентрированная серная кислота / от 50 до 60	до 50	Упрочнение, защита от коррозии

Оборудование и образцы для отработки режимов микродугового оксидирования



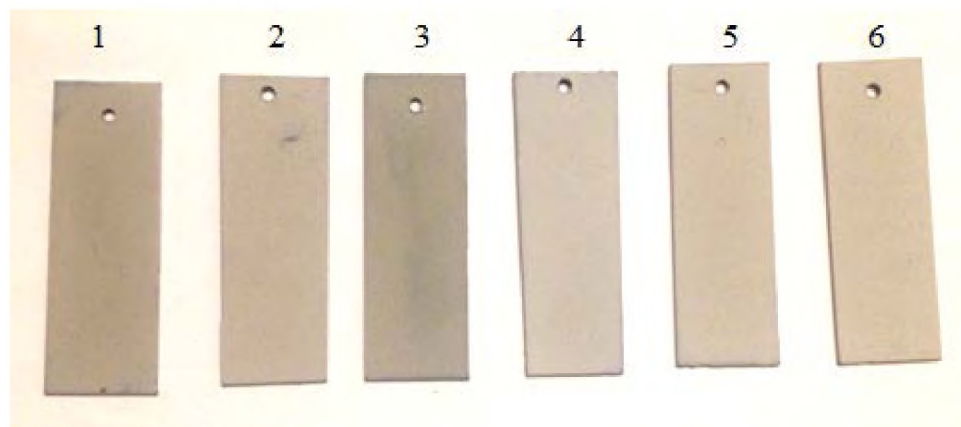
Установка МДО 100 А



Образцы из алюминия марки А7 для отработки режимов МДО

Выбор режима для микродугового оксидирования

Параметр	Значение					
Номер образца	1	2	3	4	5	6
Плотность тока, А/Дм ²	8		12		16	
Род тока	Пост	Перем.	Пост.	Перем.	Пост.	Перем.
Время процесса, мин	30					
Толщина покрытия, мкм	20...30		65...75	105...110	60...90	75...125

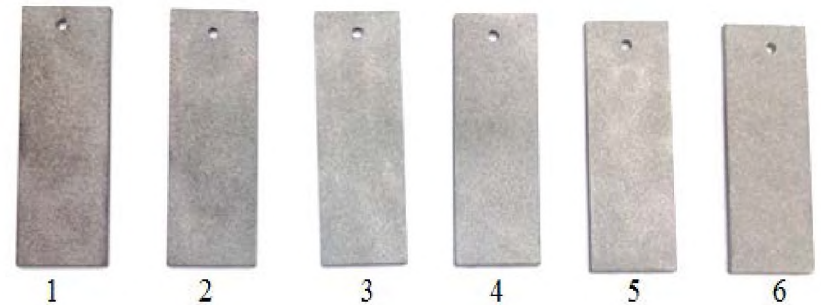


Образцы из алюминия марки А7 после микродугового оксидирования

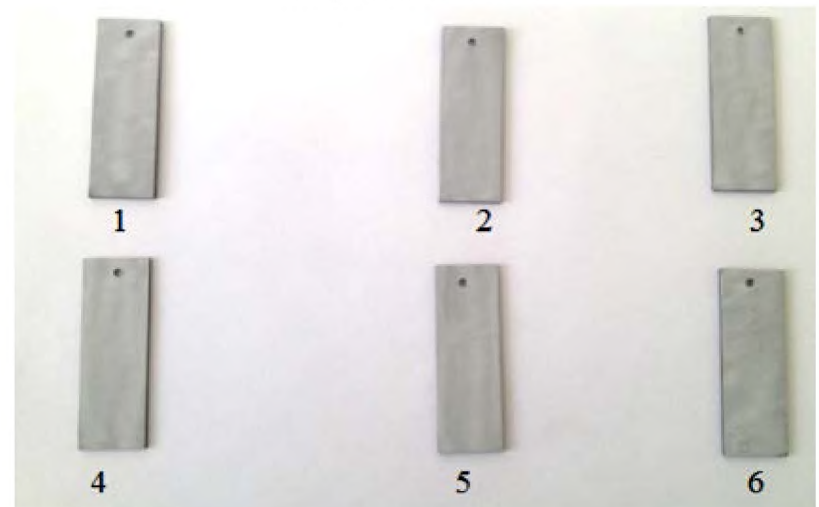
Газодинамическое напыление



Установка «ДИМЕТ 403»

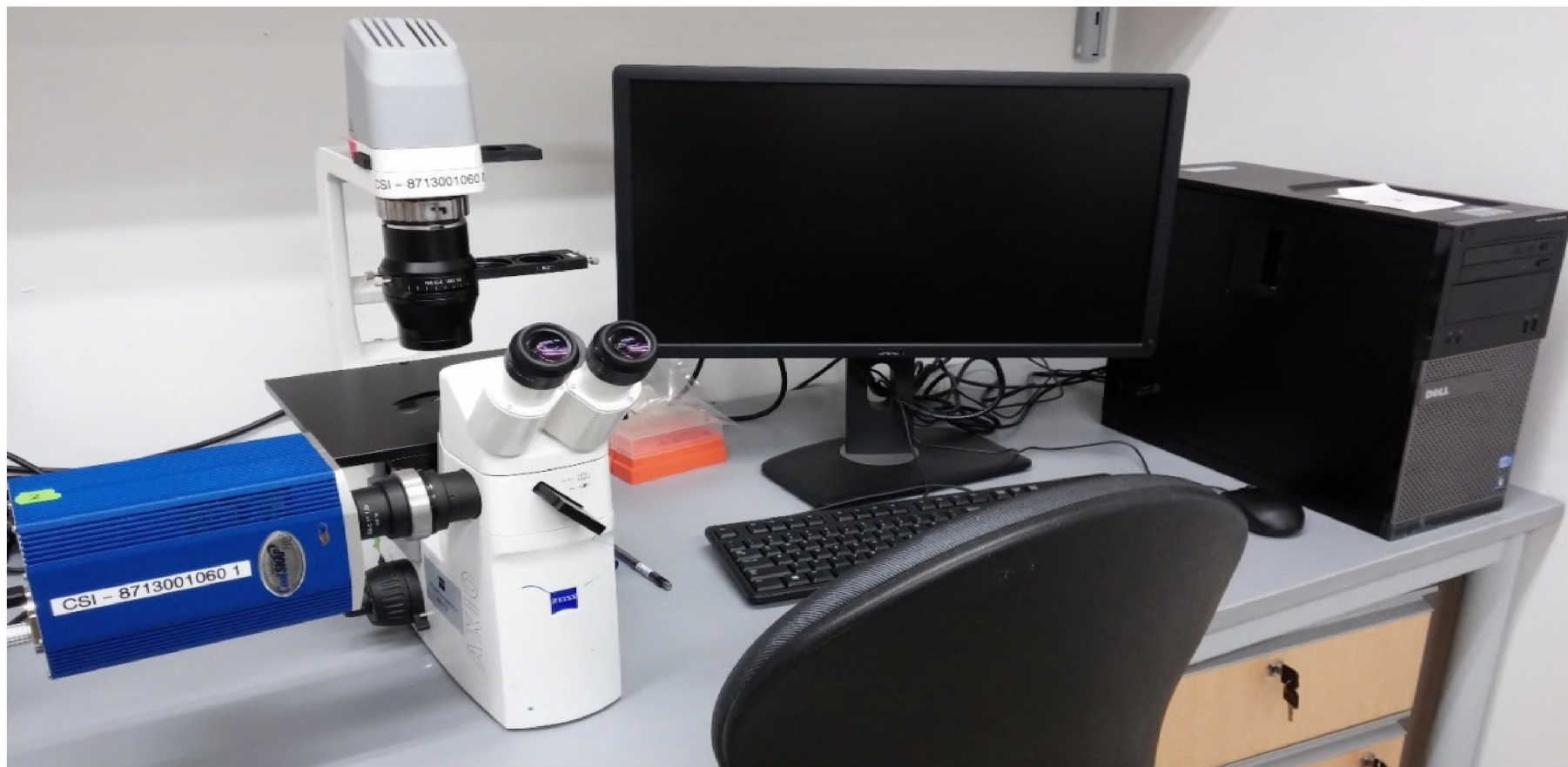


Образцы из стали Ст.3 после
абразивной обработки абразивом
марки К-00-04-16



Образцы из стали Ст.3 с напыленным слоем
толщиной 90...100 мкм

Микроструктурный анализ



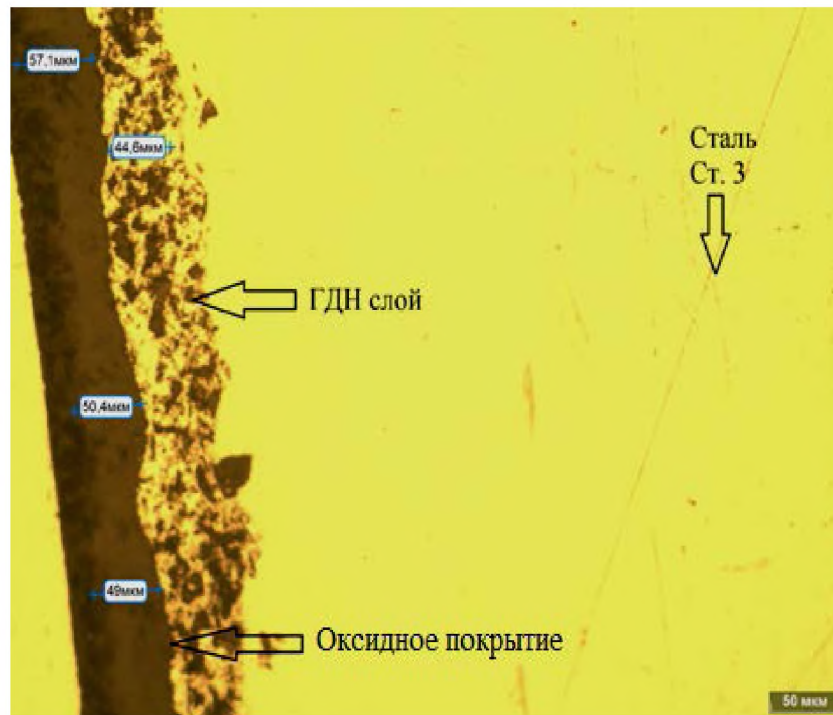
Инвертированный микроскоп *AxioVert.A1*

Анализ образцов с толщиной покрытия 90...100 мкм



X40

Макроструктура поверхности образцов
с покрытием 90...100 мкм



X100

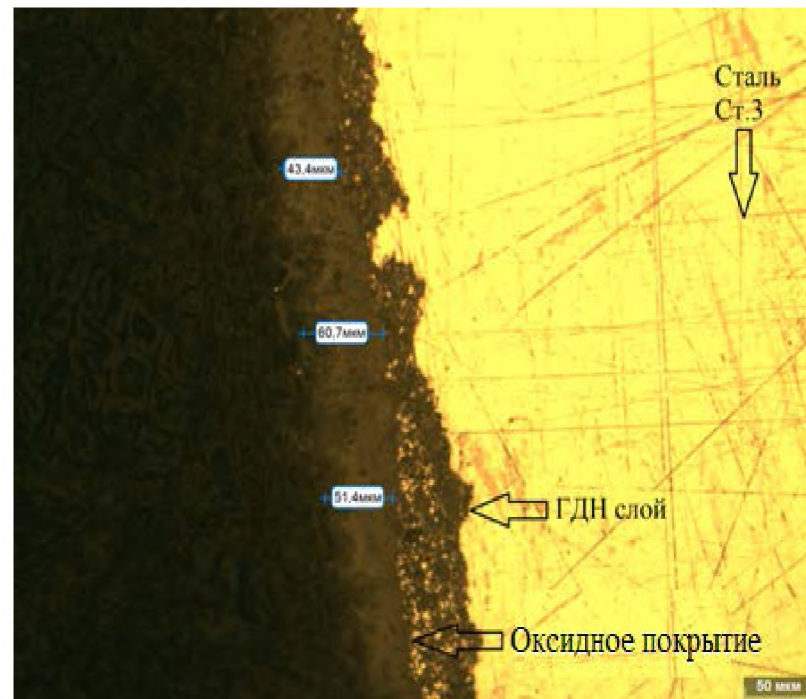
Микроструктура образцов после МДО с
покрытием 90...100 мкм

Анализ образцов с толщиной покрытия 75...80 мкм



X40

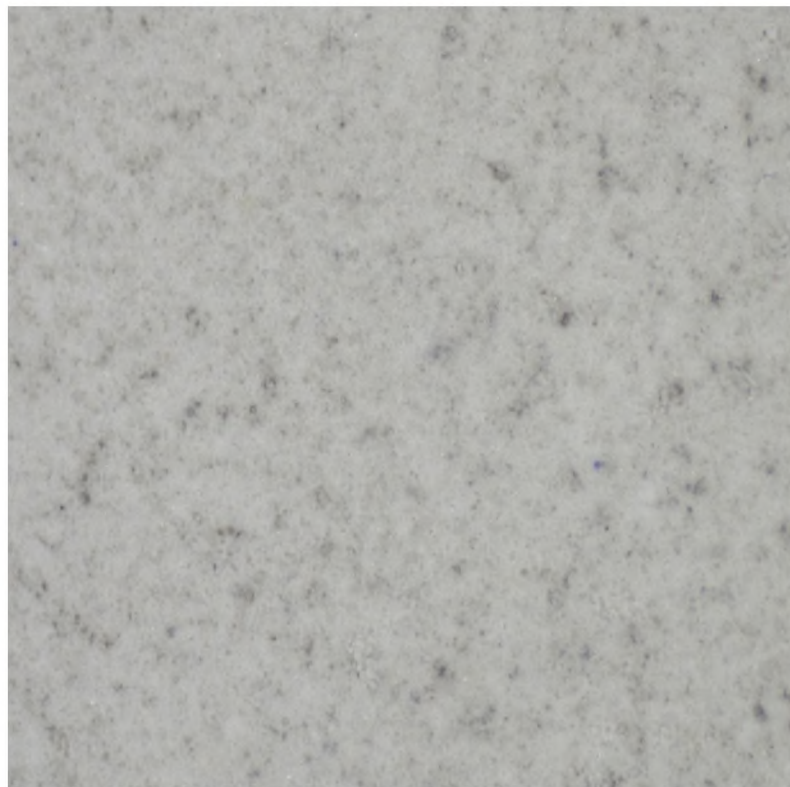
Макроструктура поверхности образцов
с покрытием 75...80 мкм.



X100

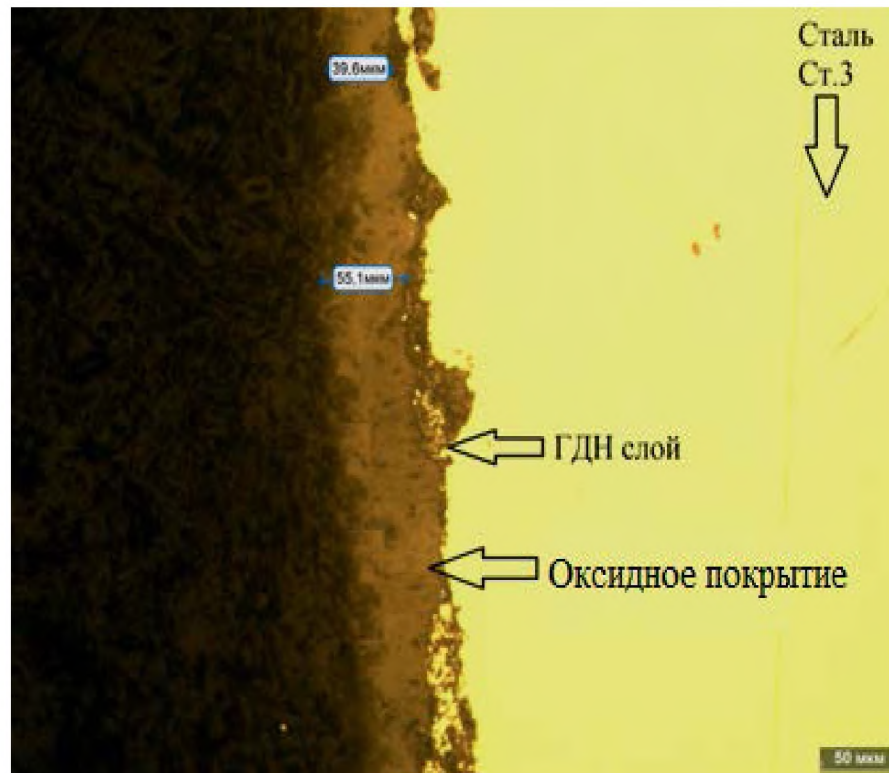
Микроструктура образцов после МДО
с покрытием 75...80 мкм.

Анализ образцов с толщиной покрытия 50...60 мкм



X40

Макроструктура поверхности образцов
с покрытием 50...60 мкм



X100

Микроструктура образцов после МДО
с покрытием 50...60 мкм

Микротвердость оксидного покрытия



Микротвердомер *Affri DM8*

Толщина покрытия образцов, мкм	Средние значения твердости
50...60	1100 HV ₀₀₅
75...80	1115 HV ₀₀₅
90...100	1109 HV ₀₀₅

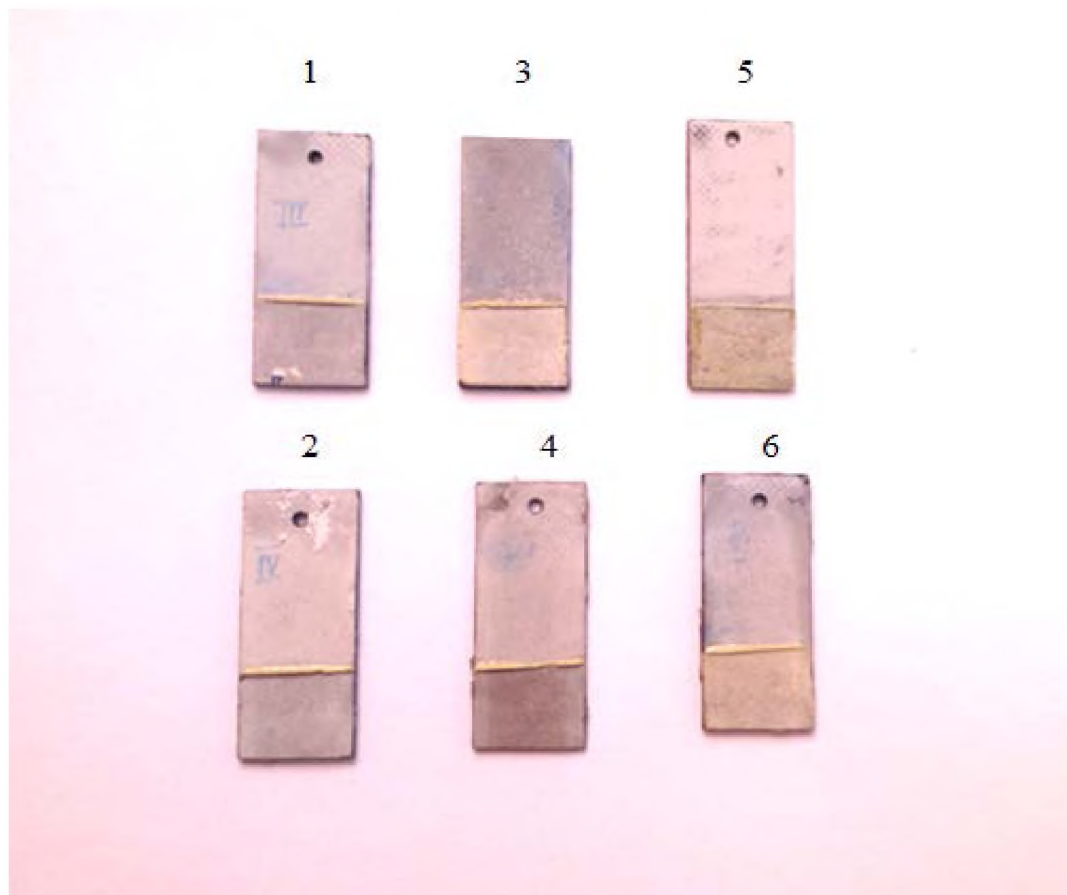
Адгезионная прочность оксидного покрытия



Толщина покрытия образцов, мкм	Среднее значение нагрузки , МПа	Нагрузка для клея ВК9 по ТУ 1-595-14-842-2004, МПа
50...60	346	Не менее 160
75...80	350	
90...100	352	

Испытательная машина
QUASAR50

Образцы после испытаний по определению адгезионной прочности



Образцы после испытаний. 1 и 2 образец с покрытием от 50 до 60 мкм; 3 и 4 образец с покрытием от 75 до 80 мкм; 5 и 6 образец с покрытием от 90 до 100 мкм

Выводы

1. Для ГДН слоя выбран порошок марки А-30-01, так как в процессе обработки МДО покрытий сформированных порошками марок А80-13 и А5-41 процесс протекает не стабильно с периодическим прерыванием, покрытия имеют высокую пористость и неравномерное формирование покрытия по толщине.

2. Выбран электролит с составом натриевое жидкое стекло 20 г/л с добавлением гидроксида натрия 5 г/л, обеспечивающий стабильность процесса МДО и требуемых свойств формируемых покрытий.

3. Выбран режим на переменном токе с плотностью 12 А/Дм², так как на этом режиме сформировано равномерное оксидное покрытие с минимальным отклонением по толщине.

4. Микроструктурный анализ образцов после МДО показал, что ГДН слой толщиной от 90 до 100 мкм перешел в оксидное покрытие толщиной от 49 до 57 мкм, что составляет около 50% от напыленного слоя. ГДН слой толщиной от 75 до 80 мкм после МДО перешел в оксидное покрытие толщиной от 43 до 60 мкм, что составляет около 80% от напыленного слоя. ГДН слой толщиной от 50 до 60 мкм после МДО перешел в оксидное покрытие толщиной от 40 до 55 мкм, что составляет около 90% от напыленного слоя.

5. Выбранные режимы МДО целесообразно применять для ГДН слоя толщинами от 50 до 60 мкм.

Полного перехода напыленного в покрытие не произошло и формирование МДО покрытия по толщине не равномерно, вследствие присутствия оксида алюминия, в исходном материале для напыления покрытия, который в процессе обработки МДО на определенном этапе, обладает высоким пробивным напряжением и становится электроизоляционным слоем. В результате чего процесс формирования покрытия прекращается. Для создания условий полного перехода напыленного слоя в покрытие необходима корректировка режимов МДО.

6. Микротвердость оксидных покрытий составляет от 1110 до 1115 HV_{005} .

7. Адгезионная прочность составляет от 346 до 352 МПа.

8. Значения микротвердости и адгезионной прочности согласуются с литературными данными для покрытий, полученных МДО в выбранном электролите.

Публикации по теме магистерской диссертации

1. Егоршин П.Е. Аналитический обзор современного состояния развития технологии микродугового оксидирования /Егоршин П.Е., Гуськов Д.О., Семунин В.В. / Теория и практика современной науки. 2018. № 3 (33).
2. Егоршин П.Е. Анализ электролитов применяемых в технологии микродугового оксидирования /Егоршин П.Е./ Теория и практика современной науки. 2018. № 6 (36).

